

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, BAND 16, HEFT 3, FEBRUAR 1933

Theorie der Leitfähigkeit polarisierbarer Medien. II

Von George Jaffé

(Mit 4 Figuren)

(Fortsetzung)

II. Es gibt Ionen erster und zweiter Art

§ 3. Lösungsansatz für den stationären Zustand

Die Randbedingungen, die wir unseren bisherigen Rechnungen zugrunde gelegt haben, schließen einen stationären Strom aus. Im Gegensatz dazu zeigen die polarisierbaren Dielektrika fast ausnahmslos ein solches Verhalten, daß der anfänglich — nach dem Anlegen einer Potentialdifferenz — fließende „Polarisationsstrom“ nicht vollständig abklingt, sondern in einen konstanten, oder doch äußerst langsam veränderlichen „Reststrom“ übergeht. Um auch dieses Verhalten in unserem Modell zum Ausdruck bringen zu können, müssen wir annehmen, daß außer den bisher betrachteten Ionen erster Art noch andere Elektrizitätsträger vorhanden sind, die einen stationären Strom aufrecht erhalten, d. h. also an den Elektroden entweder in das angrenzende Medium übertreten, oder doch mindestens ihre Ladung dort abgeben können.

Demgemäß setzen wir im folgenden voraus, daß unser Medium außer den „Ionen erster Art“ noch „Ionen zweiter Art“ enthält; diese sollen bezüglich ihrer Bildung, Wiedervereinigung, Diffusion und Wanderung im Felde den gleichen Gesetzen gehorchen wie jene, doch sollen sie den sonst üblichen Randbedingungen unterworfen sein, und das bedeutet bei Berücksichtigung der Diffusion, daß ihre Dichte an beiden Elektroden verschwinden muß. Wir lassen es völlig dahingestellt, ob diese Ionen zweiter Art durch Eigendissoziation des Mediums entstehen, ob sie auf Verunreinigungen zurückzuführen sind oder endlich auf äußere Strahlung; alle diese Fälle dürften vorkommen. Es soll auch ausdrücklich der Fall zugelassen sein, daß es sich um eine künstliche Ionen-erzeugung, etwa durch Röntgen- oder Radiumstrahlung, handelt, sofern nur Ionenleitung (im Gegensatz zu Elektroneneffekten) vorliegt und die Erzeugung als homogen angesehen werden darf.

Um nun zu Gleichungen zu gelangen, die nicht unübersehbar verwickelt sind, müssen wir einige vereinfachende Annahmen einführen; in erster Linie behandeln wir nur den stationären Zustand und setzen voraus, daß die Ionen erster Art nur unter sich und ebenso die Ionen zweiter Art nur unter sich rekombinieren; weiterhin werden wir die Einschränkung machen, daß beide Ionenarten der Townsendschen Relation (6) genügen. Unterscheiden wir die auf die beiden Ionensorten bezüglichen Größen durch einen Index 1 bzw. 2, so lautet das zu behandelnde System von Differentialgleichungen

$$(121) \quad \begin{cases} D_1 \frac{d^2 p_1}{dx^2} - k_1 \frac{d}{dx} (h p_1) = \alpha_1 p_1 n_1 - q_1, \\ D_1' \frac{d^2 n_1}{dx^2} + k_1' \frac{d}{dx} (h n_1) = \alpha_1 p_1 n_1 - q_1. \end{cases}$$

$$(122) \quad \begin{cases} D_2 \frac{d^2 p_2}{dx^2} - k_2 \frac{d}{dx} (h p_2) = \alpha_2 p_2 n_2 - q_2, \\ D_2' \frac{d^2 n_2}{dx^2} + k_2' \frac{d}{dx} (h n_2) = \alpha_2 p_2 n_2 - q_2. \end{cases}$$

$$(123) \quad \frac{dh}{dx} = \frac{4\pi}{e} ((p_1 + p_2) - (n_1 + n_2)).$$

Im Interesse der Symmetrie der Gleichungen empfiehlt es sich, die Feldstärke in zwei Teile zu zerlegen, die man den beiden Ionenarten zuordnet. Wir setzen also

$$(124) \quad h = h_1 + h_2$$

und verfügen so über h_1 , daß

$$(125) \quad \frac{dh_1}{dx} = \frac{4\pi}{e} (p_1 - n_1)$$

wird; dann folgt aus (123)

$$(126) \quad \frac{dh_2}{dx} = \frac{4\pi}{e} (p_2 - n_2),$$

und wir haben nunmehr die 6 Gleichungen (121), (122), (125), (126) für die 6 Unbekannten p_1 , n_1 , p_2 , n_2 , h_1 , h_2 . Die Randbedingungen erfordern

$$(127) \quad \left\{ \begin{array}{l} D_1 \frac{dp_1}{dx} - k_1 h p_1 = 0 \\ D_1' \frac{dn_1}{dx} + k_1' h n_1 = 0 \end{array} \right\} \quad \text{für } x = 0 \quad \text{und} \quad x = l,$$

$$(128) \quad p_2 = 0, \quad n_2 = 0 \quad \text{für } x = 0 \quad \text{und} \quad x = l.$$

Ferner muß

$$(129) \quad \int_0^l h \, dx = V$$

sein, was wir erreichen können, indem wir fordern

$$(130) \quad \int_0^l h_1 \, dx = V, \quad \int_0^l h_2 \, dx = 0.$$

Der von den Ionen zweiter Art getragene Leitungsstrom i_2 ergibt sich als erstes Integral der beiden Gl. (122)

$$(131) \quad i_2 = D_2' \frac{dn_2}{dx} - D_2 \frac{dp_2}{dx} + h(k_2 p_2 + k_2' n_2).$$

Unsere Differentialgleichungen hängen über die Feldstärke h miteinander zusammen und können nur durch sukzessive Approximation gelöst werden. Ein brauchbarer Ansatz für eine solche ergibt sich aus folgender Überlegung: der Anfangswert, mit dem der Strom beim Anlegen der Potentialdifferenz einsetzt, pflegt sehr viel größer zu sein — oft um Zehnerpotenzen — als der Reststrom. Nun wird ersterer durch

$$J_0 = (k_1 + k_1') \sqrt{\frac{q_1}{\alpha_1}} \cdot \frac{V}{l}$$

gemessen¹⁾, letzterer mindestens der Größenordnung nach durch

$$J_R = (k_2 + k_2') \sqrt{\frac{q_2}{\alpha_2}} \cdot \frac{V}{l};$$

sind also die Beweglichkeiten der beiden Ionensorten nicht sehr verschieden, oder sind wenigstens k_1, k_1' nicht sehr viel größer als k_2, k_2' , so ist $\sqrt{\frac{q_1}{\alpha_1}}$ sehr viel größer als $\sqrt{\frac{q_2}{\alpha_2}}$. Die Gleichgewichtskonzentration der Ionen zweiter Art wird also unter den angenommenen Verhältnissen ($J \gg J_R$) sehr viel kleiner sein als diejenige der Ionen erster Art.

Setzen wir demnach

$$(132) \quad \sqrt{\frac{q_2}{\alpha_2}} = \lambda \sqrt{\frac{q_1}{\alpha_1}}, \quad \lambda \ll 1,$$

wo λ eine kleine Zahl bedeutet, so liegt es nahe, folgenden Ansatz zu machen:

1) Das ergibt sich aus der Formel (95) und der entsprechenden Formel für I_0^c , wenn man C und C' durch die Gleichgewichtskonzentration $\sqrt{\frac{q_1}{\alpha_1}}$ ersetzt.

$$(133) \quad \begin{cases} p_1 = p_{10} + \lambda p_{11} + \dots, & n_1 = n_{10} + \lambda n_{11} + \dots, \\ p_2 = \lambda p_{21} + \lambda^2 p_{22} + \dots, & n_2 = \lambda n_{21} + \lambda^2 n_{22} + \dots \\ h_1 = h_{10} + \lambda h_{11} + \dots, & h_2 = \lambda h_{21} + \lambda^2 h_{22} + \dots \\ & i_2 = \lambda i_{21} + \lambda^2 i_{22} + \dots \end{cases}$$

Ferner setzen wir noch

$$(134) \quad \alpha_2 \lambda = \alpha_2', \quad \frac{q_2}{\lambda} = q_2'.$$

Dieser letztere Ansatz bedeutet keine weitere physikalische Einschränkung über (132) hinaus¹⁾, sondern nur eine formale Verfügung, denn wir werden in den folgenden Rechnungen keinerlei Einschränkung über die Größenordnung von α_2' oder q_2' zu machen brauchen.

Führt man nun (133) und (134) in unsere Differentialgleichungen (121), (122), (125), (126) ein und vergleicht die Koeffizienten gleich hoher Potenzen von λ , so ergibt sich als erste Näherung für p_1, n_1, h_1 das System

$$(135) \quad \begin{cases} D_1 \frac{d^2 p_{10}}{dx^2} - k_1 \frac{d}{dx} (h_{10} p_{10}) = \alpha_1 p_{10} n_{10} - q_1, \\ D_1' \frac{d^2 n_{10}}{dx^2} + k_1' \frac{d}{dx} (h_{10} n_{10}) = \alpha_1 p_{10} n_{10} - q_1, \\ \frac{d h_{10}}{dx} = \frac{4\pi}{s} (p_{10} - n_{10}) \end{cases}$$

und für p_2, n_2, h_2 entsprechend

$$(136) \quad \begin{cases} D_2 \frac{d^2 p_{21}}{dx^2} - k_2 \frac{d}{dx} (h_{10} p_{21}) = \alpha_2' p_{21} n_{21} - q_2', \\ D_2' \frac{d^2 n_{21}}{dx^2} + k_2' \frac{d}{dx} (h_{10} n_{21}) = \alpha_2' p_{21} n_{21} - q_2', \\ \frac{d h_{21}}{dx} = \frac{4\pi}{s} (p_{21} - n_{21}). \end{cases}$$

Bezüglich der Grenzbedingungen ist zu bemerken, daß die Gl. (127) und (128) für jeden Wert des zweiten Index gelten, und daß $\int_0^l h_{ji} dx$ für alle h_{ji} außer für h_{10} verschwindet.

Unter der Annahme (132) zerfällt also unser System von 6 Differentialgleichungen in erster Näherung in zwei völlig ge-

1) Die erste Gl. (134) bewirkt im Gegenteil, daß das Wiedervereinigungsglied aus den Gleichungen für die erste Näherung von p_2, n_2 [vgl. u. Formel (136)] nicht verschwindet.

trennte Systeme von je 3 Differentialgleichungen. Das erste von ihnen (135) ist — samt den Randbedingungen — völlig identisch mit dem von uns im § 1 behandelten Problem (man vgl. die Gl. (1), (2), (3), wenn in den letzteren $\partial p / \partial t$ und $\partial n / \partial t$ gleich null gesetzt werden). Das zweite System (136) gestattet zunächst aus den beiden ersten Gleichungen p_{21} und n_{21} bei vorgegebenem Felde h_{10} zu berechnen, und dann die Rückwirkung der resultierenden Verteilung von p_{21} und n_{21} auf das Feld aus der dritten Gleichung durch eine einfache Quadratur zu finden.

Physikalisch besagt dieser Zerfall in zwei Systeme, daß unter der Annahme (132) die Ausbildung der Polarisations-schichten, die von den Ionen erster Art herrühren, sehr nahezu so erfolgt, als ob die Ionen zweiter Art gar nicht vorhanden wären. Der von den Ionen zweiter Art herrührende Leitungsvorgang erfolgt dann — wiederum in erster Näherung — in der Weise, als ob eine erzwungene Feldverteilung h_{10} vorhanden wäre. Die von den Ionen zweiter Art herrührende Feldverzerrung darf demnach zunächst vernachlässigt werden, ist aber natürlich hinterher [aus der dritten Gl. (136)] berechenbar. Diese Verhältnisse werden um so genauer zutreffen, je kleiner die Verhältniszahl λ in (132) ist; über die Größe von q_2 und α_2 einzeln genommen wird nichts vorausgesetzt, die Relation (132) kann also so zustandekommen, daß entweder die Bildungsgeschwindigkeit für die Ionen zweiter Art sehr viel kleiner ist, oder die Wiedervereinigung sehr viel schneller erfolgt als für die Ionen erster Art; oder endlich, es kann beides zugleich statthaben.

Erst in den höheren Näherungen, auf die wir hier nicht eingehen, kommt die Rückwirkung der Ionen zweiter Art auf die Verteilung der Ionen erster Art und der Einfluß der Verzerrung des Feldes h_{10} auf den Leitungsvorgang zum Ausdruck.

Um die Größe des Reststroms angeben zu können, haben wir nun noch die beiden ersten Gl. (136) zu behandeln.

§ 4. Leitfähigkeit bei vorgegebener Potentialverteilung

Während die beiden ersten Gl. (136) bei den Randbedingungen (127) sehr leicht zu integrieren sind¹⁾, bringen die Bedingungen (128) eine solche Komplikation mit sich, daß die

1) Die Lösung ist dann

$$p_{21} = \sqrt{\frac{q_2}{\alpha_2}} e^{\int h_{10} dx}, \quad n_{21} = \sqrt{\frac{q_2}{\alpha_2}} e^{-\int h_{10} dx}.$$

Lösung nicht mehr in geschlossener Form angegeben werden kann. Dagegen bleibt das Verfahren anwendbar, mittels dessen der Verf. schon vor vielen Jahren den Einfluß der Diffusion auf die Leitfähigkeit ionisierter Medien untersucht hat.¹⁾ Wir schließen uns der dortigen Darstellung so eng wie möglich an und verweisen für die Einzelheiten der Rechnung auf die frühere Arbeit.

a) Schwache Ströme

Wir trennen zunächst die Behandlung schwacher und starker Felder und führen für den ersten Fall reduzierte Variable ein. Das vorliegende Problem erweist sich als einfacher, weil die Feldverteilung vorgegeben ist, und es können daher auch allgemeinere Bedingungen beibehalten werden. Wir brauchen nicht gleiche Beweglichkeit der positiven und negativen Ionen anzunehmen, sondern nur die Gültigkeit der Townsendschen Relation (6); auch ist keine Beschränkung auf spezielle Werte der Langevinschen Zahl erforderlich. Es erweist sich daher als zweckmäßig, die reduzierten Variablen in etwas anderer Weise zu definieren als bei der früheren Untersuchung. Wir setzen

$$(137) \quad \begin{cases} p = \sqrt{\frac{\alpha_2'}{q_2'} \frac{k_2}{k_2'}} p_{21}, & n = \sqrt{\frac{\alpha_2'}{q_2'} \frac{k_2'}{k_2'}} n_{21}, \\ h = \sqrt{\frac{k_2^2 k_2'^2}{36 \alpha_2' q_2' D_2 D_2'}} h_{10}, & x = \sqrt{\frac{q_2' \alpha_2'}{36 D_2 D_2'}} x \\ i = \sqrt{\frac{36 \alpha_2'}{q_2'^3 D_2 D_2'}} i_{21}, & d = \sqrt{\frac{q_2' \alpha_2'}{36 D_2 D_2'}} l. \end{cases}$$

Dadurch reduzieren sich die beiden ersten Gl. (126) unter Berücksichtigung von

$$(138) \quad \frac{k_2}{D_2} = \frac{k_2'}{D_2'}$$

auf die Gleichungen

$$(139) \quad \begin{cases} \frac{1}{6} \frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{d}{dx} (p h) = p n - 1, \\ \frac{1}{6} \frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{d}{dx} (n h) = p n - 1. \end{cases}$$

Die Grenzbedingungen fordern

$$(140) \quad p, n = 0 \quad \text{für} \quad x = 0 \quad \text{und} \quad x = d,$$

und der reduzierte Strom ist durch

$$(141) \quad i = \frac{d n}{dx} - \frac{d p}{dx} + 6 h (p + n)$$

gegeben.

Nunmehr machen wir für die Lösung den Ansatz (J. S. 253)

$$(142) \quad \begin{cases} p = p_0 + p_1 V + \dots, & n = n_0 + n_1 V + \dots, \\ h = h' V & , & i = i_1 V + i_2 V^2 + \dots \end{cases}$$

1) G. Jaffé, *Ann. d. Phys.* 43. S. 249. 1914. Wir verweisen auf diese Arbeit im Text mit J. und folgender Seitenzahl.

und erhalten so für die nullte Approximation die beiden gleichlautenden Gleichungen

$$(143) \quad \begin{cases} \frac{1}{6} \frac{d^3 p_0}{dx^3} = p_0 n_0 - 1, \\ \frac{1}{6} \frac{d^3 n_0}{dx^3} = p_0 n_0 - 1. \end{cases}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichungen, die bereits den Randbedingungen (140) angepaßt ist, lautet (J. S. 255)

$$(144) \quad p_0 = n_0 = \mathfrak{p}(K - x).$$

Dabei ist \mathfrak{p} die Weierstraßsche elliptische Funktion, die zu den Invarianten

$$(145) \quad g_2 = 12, \quad g_3 = 4p_0'^3 - 12p_0'$$

gehört, wenn p_0' der Wert von p_0 ist, der zu $x = \frac{d}{2}$ gehört; an dieser Stelle verschwindet $d p_0/dx$. Die Konstante K ist durch

$$(146) \quad K = \frac{d}{2} + \omega + \omega'$$

definiert, wo ω und ω' die Werte der Halbperioden darstellen; p_0' ist durch d eindeutig bestimmt¹⁾, so daß die Lösung (144) nur von dem reduzierten Plattenabstand d abhängt.

Aus den beiden ersten Gl. (137) und (144) ergibt sich also in nullter Näherung

$$(147) \quad k_2 p_{21} = k_2' n_{21} = \sqrt{\frac{g_2'}{a_2'}} \sqrt{k_2 k_2'} p_0,$$

so daß die Dichten p_{21} und n_{21} sich umgekehrt wie die Beweglichkeiten (oder die Diffusionskonstanten) verhalten. Es ist aber zu beachten, daß die Lösung (144) nur den rechnerischen Ausgangspunkt für unser Approximationsverfahren bildet, aber im allgemeinen *nicht* die Lösung des Diffusionsproblems bei Abwesenheit eines äußeren Feldes. Denn, wenn ein äußeres Feld fehlt, darf die Rückwirkung der diffundierenden Ionen auf die Ausbildung von Feldinhomogenitäten nicht vernachlässigt werden (J. S. 252), während hier — wie wir gezeigt haben — in erster Näherung der Einfluß der Ionen zweiter Art auf die Feldverteilung gegenüber den an Zahl überwiegenden Ionen erster Art fortfällt. Nur wenn die positiven und negativen Ionen zweiter Art gleiche Beweglichkeit haben, treten bei dem reinen Diffusionsproblem keine freien Ladungen auf, und dann stellt (144) auch die physikalisch brauchbare Lösung dar.²⁾

Für die nächste Approximation ergeben sich die Gleichungen

$$(148) \quad \begin{cases} \frac{1}{6} \frac{d^3 p_1}{dx^3} - \frac{d}{dx} (p_0 h') = p_0 (p_1 + n_1), \\ \frac{1}{6} \frac{d^3 n_1}{dx^3} + \frac{d}{dx} (p_0 h') = p_0 (p_1 + n_1). \end{cases}$$

1) Über die numerische Auswertung vergleiche man J. S. 267, 268; ω und ω' lassen sich in bekannter Weise auf die vollständigen Integrale erster Art zurückführen.

2) Man vgl. P. Langevin, Journ. de Phys. IV. 4. S. 322. 1905 und J. S. 252.

Subtrahiert man nach Multiplikation mit 6 die zweite von der ersten, so erhält man eine Gleichung, die sich integrieren läßt, wobei die Integrationskonstante gemäß (141) und (142) mit $-i_1$ identisch ist

$$(149) \quad \frac{d(p_1 - n_1)}{dx} = 12 p_0 h' - i_1.$$

Integriert man nun nochmals und berücksichtigt die Grenzbedingungen (140), (die sich natürlich auf jede Näherung übertragen), so findet man

$$(150) \quad p_1 - n_1 = 12 \int_0^x p_0 h' dx - i_1 x$$

mit der Bedeutung

$$(151) \quad i_1 = \frac{12}{d} \int_0^d p_0 h' dx.$$

Addiert man die beiden Gl. (148), so erhält man für $p_1 + n_1$ eine Differentialgleichung vom Lamé'schen Typ

$$(152) \quad \frac{d^2(p_1 + n_1)}{dx^2} - 12 p_0 (p_1 + n_1) = 0.$$

Sie läßt sich, genau wie J. S. 257, 258, integrieren und liefert unter Berücksichtigung der Randbedingungen

$$(153) \quad p_1 + n_1 = 0,$$

so daß wir schließlich erhalten

$$(154) \quad p_1 = -n_1 = 6 \int_0^x p_0 h' dx - \frac{i_1 x}{2}.$$

Die weiteren Näherungen führen immer wieder auf Differentialgleichungen, die sich direkt integrieren lassen, oder auf inhomogene Lamé'sche Gleichungen mit der linken Seite (152), die also auch auf Quadraturen zurückführbar sind (J. S. 258). Wir gehen darauf nicht ein und erwähnen nur, daß $i_2 = 0$ wird, wie vorausszusehen ist, da der Strom eine ungerade Funktion von V ist.

Für das hier behandelte Problem ist vor allem die Größe (151) von Interesse, denn nach (142) ist $i_1 V$ die reduzierte Stromdichte für denjenigen Potentialbereich, in dem der Reststrom dem Ohm'schen Gesetz gehorcht; erfahrungsgemäß ist das in vielen Fällen bis zu sehr hohen Feldwerten der Fall. Sieht man h' als gegebene Funktion von x an, so hängt die reduzierte Leitfähigkeit i_1 nur von dem einen Parameter d ab. Wir bemerken zunächst, daß der Formel (151) eine umfassendere Gültigkeit zukommt als nach den bisherigen Rechnungen zu erkennen war. Nehmen wir nämlich an, daß die Bildung von Ionen zweiter Art nicht homogen erfolgt, so daß q_2 eine Funktion von x ist, und nehmen wir weiter an, daß $p_0 = n_0$ die Lösungen der Gleichungen sind, die

dann an Stelle von (143) treten, so bleiben die weiteren Rechnungen unverändert und der Ausdruck (151) bleibt richtig.

Bezeichnen wir die Stromdichte im Gebiete der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes und in gewöhnlichen Einheiten gemessen mit i_0 , so ist nach (133) $i_0 = \lambda i_{21}$; wir finden daher unter Berücksichtigung von (134), (137), (142) und (151)

$$(155) \quad i_0 = \sqrt{\frac{q_2}{a_2}} 2 \sqrt{k_2 k_2'} \frac{V}{l} \cdot \psi,$$

wobei ψ eine reine Zahl ist, die durch

$$(156) \quad \psi = \frac{1}{V} \int_0^l p_0 h_{10} dx$$

definiert ist. Wegen (133) und (147) kann man statt (155), (156) auch schreiben

$$(157) \quad i_0 = \frac{1}{l} \int_0^l h_{10} (k_2 p_2 + k_2' n_2) dx,$$

wenn jetzt unter p_2 und n_2 die ersten Näherungen verstanden werden.¹⁾ Die Stromdichte ist also in dieser Approximation gleich dem Mittelwert des Ausdrucks $h_{10} (k_2 p_2 + k_2' n_2)$.

Für die numerische Auswertung von ψ ist noch p_0 aus (144) und für h_{10} die in § 1 bestimmte Funktion in (156) einzusetzen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß wir dort den Nullpunkt des Koordinatensystems in die Mitte der untersuchten Schicht verlegt hatten, so daß wir in den Formeln (31) und (31') noch ξ durch $\xi - \frac{\delta}{2}$ ersetzen müssen. Tun wir das und drücken alles in gewöhnlichen Einheiten aus, so ergibt sich

$$(158) \quad \psi = \frac{h_0^*}{V} \int_0^l \frac{\mathcal{P}(K - \beta x)}{c n \gamma \left(x - \frac{l}{2}\right)} dx;$$

debei sind folgende Abkürzungen eingeführt [unter Berücksichtigung von (137) und (8)]

$$(159) \quad \left\{ \begin{array}{l} \beta = \sqrt[4]{\frac{q_2 \alpha_2}{36 D_2 D_2'}}, \quad \gamma = \sqrt[4]{64 \frac{\pi^2}{s^2} \frac{k_1^2}{D_1^2} \frac{q_1}{\alpha_1}}, \\ h_0^* = 2 \sqrt[4]{\frac{\pi^2}{s^2} \frac{D_1^2}{k_1^2} \frac{q_1}{\alpha_1}} \cdot \eta_0, \end{array} \right.$$

wo η_0 die Konstante ist, über deren Berechnung in § 1 das Erforderliche gesagt ist. Die Formel (158) gilt nur für $\eta_0^2 \leq 8$; sonst gilt eine analoge Darstellung, die man erhält, wenn man von (31') statt von (31) ausgeht.

1) D. h. unter p_2 , n_2 sind diejenigen Größen verstanden, die in den Formeln (133) mit λp_{21} , λn_{21} bezeichnet sind.

Die Quadratur (158) dürfte kaum auswertbar sein, denn es ist zu beachten, daß die beiden elliptischen Funktionen p und cn zu völlig verschiedenen Periodenpaaren gehören.¹⁾ Uns interessiert vor allem der Fall, daß der reduzierte Plattenabstand d groß ist. Dann ist zu setzen:

$$(160) \quad p_0 = p(K - \beta x) = \frac{5 \Im g^2 \sqrt{3} \beta x + 2 \sqrt{6} \Im g \sqrt{3} \beta x}{3 + 2 \Im g^2 \sqrt{3} \beta x + 2 \sqrt{6} \Im g \sqrt{3} \beta x}, \quad d = \beta l \gg 1,$$

diese Formel gilt aber nur bis zum halben Plattenabstand $x = \frac{l}{2}$, so

daß dann das Integral (158) durch das Doppelte des Integrals zwischen den Grenzen 0 und $l/2$ zu ersetzen ist.²⁾ Für den gleichen Grenzfall kann man setzen³⁾

$$(160a) \quad \frac{1}{cn \gamma \left(x - \frac{l}{2}\right)} = \mathfrak{E} \operatorname{of} \gamma \left(x - \frac{l}{2}\right), \quad \delta = \gamma l \gg 1.$$

Auch wenn man in (158) die elliptischen Funktionen durch die Näherungsformeln (160) und (160a) ersetzt, stößt die Auswertung des Integrals noch auf Schwierigkeiten. Das Ergebnis der Rechnung läßt sich aber voraussagen. Die Formel (160) zeigt, daß p_0 sich schon für relativ niedrige Werte von βx nur wenig von 1 unterscheidet (bei $\beta x = 3$ beträgt die Abweichung schon weniger als 1%), infolgedessen kann man für große Werte von $d = \beta l$ mit guter Näherung $p_0 = 1$ setzen; dann wird aber, wie man am einfachsten aus (156) erkennt, $\psi = 1$, und der von den Ionen zweiter Art getragene Strom hat dann den einfachen Wert

$$(161) \quad i_0 = 2 \sqrt{k_2 k_2'} \sqrt{\frac{q_2}{a_2}} \frac{V}{l}.$$

Will man für andere Werte von d die Zahl ψ berechnen, so wird nichts anderes übrig bleiben als (158) graphisch auszuwerten.⁴⁾

1) Darum dürfte es auch zweckmäßig sein, für p_0 die Weierstraßsche und für h_{10} die Jacobische Funktion beizubehalten; diese Art der Schreibweise ergab sich ganz von selbst, da in (18) nur gerade Potenzen und bei der Integration von (143) nur ungerade Potenzen auftreten. (J. S. 254.)

2) Die Formel (160) ist in J. nicht angegeben; man findet sie aus der dortigen Formel (63), indem man das darin enthaltene K so bestimmt, daß p_0 für $x = 0$ verschwindet.

3) Man vgl. (40); das Glied mit x_1^2 kann vernachlässigt werden, da es sich jetzt um kleine Werte von V handelt.

4) An der Formel (161) fällt auf, daß sie das geometrische Mittel $\sqrt{k_2 k_2'}$ enthält, während man sonst gewohnt ist, das arithmetische Mittel $\frac{(k_2 + k_2')}{2}$ auftreten zu sehen und dieses auch hier erwarten sollte,

mindestens für große Werte des Plattenabstands. Der Grund dürfte darin liegen, daß unsere Formel nur eine erste Approximation darstellt, und daß unsere Ausgangslösung (147) dann eine ungeeignete erste Näherung darstellt, wenn die Differenz der Beweglichkeiten groß ist; denn dann kann man nicht mehr annehmen, daß $p_2 - n_2$ überall klein neben $p_1 - n_1$ ist, wie es unser Ansatz (133) impliziert. Ist k_2 sehr verschieden von k_2' , so bedingt schon das reine Diffusionsproblem in-

b) Nahezu gesättigte Ströme

Wir wenden uns nun der Betrachtung nahezu gesättigter Ströme zu. Es ist einleuchtend, daß auch bei künstlich vorgeschriebener Feldverteilung Sättigung möglich sein muß, und zwar dann, wenn das Feld stark genug ist, sämtliche Ionen zweiter Art an die Elektroden zu befördern, bevor sie Gelegenheit zur Wiedervereinigung finden. Mathematisch gesprochen findet also Annäherung an Sättigung statt, wenn das Glied $\alpha_2' p_{21} n_{21}$ in (136) klein gegen die anderen Glieder wird, und jeder Ansatz ist brauchbar, der in erster Näherung dieses Glied zum Verschwinden bringt. Wir haben früher nach fallenden Potenzen von V entwickelt (vgl. J. S. 273 ff.), weil dann die Rechnung sehr einfach wird und die Näherung sich weit treiben läßt; es treten aber gewisse Schwierigkeiten bezüglich der strengen Erfüllung der Grenzbedingungen auf, die sich zwar beheben lassen, aber die Einfachheit der Rechnung stören.¹⁾

Wir werden daher im folgenden nach Potenzen von α_2' entwickeln. Damit wird nun durchaus nicht angenommen, daß α_2' in seiner numerischen Größe beschränkt ist; denn die Verhältnisse, die wir jetzt studieren wollen, treten bei jedem Wert von α_2' ein, wenn p_{21} und n_{21} hinreichend klein geworden sind, und das tritt für jeden Wert von α_2' für genügend starke Felder ein, außerdem aber auch für beliebige Werte des Feldes bei hinreichend kleinem Werte des Plattenabstandes.²⁾ Die folgenden Entwicklungen gelten also für beliebige Werte des reduzierten Plattenabstandes d bei genügend hoher Potentialdifferenz und für beliebige Werte der letzteren, wenn d hinreichend klein ist. Die Konstanten, die sich auf die Ionen zweiter Art beziehen, unterwerfen wir jetzt keiner Beschränkung [außer der Annahme (132), die ja erst zu dem Gleichungssystem (136) geführt hat]: wir setzen also insbesondere nicht mehr die Gültigkeit der Townsendschen Relation voraus.

Geht man nun mit dem Ansatz

$$(162) \quad \begin{cases} p_{21} = P_0 + \alpha_2' P_1 + \dots, & n_{21} = N_0 + \alpha_2' N_1 + \dots, \\ i_{21} = J_0 + \alpha_2' J_1 + \dots \end{cases}$$

in die beiden ersten Gl. (136) hinein, so erhält man für die erste Näherung das Gleichungssystem

$$(163) \quad \begin{cases} D_2 \frac{d^2 P_0}{dx^2} - k_2 \frac{d}{dx} (h_{10} P_0) = -q_1', \\ D_2' \frac{d^2 N_0}{dx^2} + k_2' \frac{d}{dx} (h_{10} N_0) = -q_2'. \end{cases}$$

homogenitäten des Feldes (man vgl. die Ausführungen S. 255 ff.), die sich bei unserem Verfahren erst in der nächsten Näherung bemerkbar machen. Es ist daher anzunehmen, daß unsere Formel (155) nur dann eine gute Näherung darstellt, wenn k_2 und k_2' wenig voneinander verschieden sind.

1) Man vgl. dazu G. Jaffé, Ann. d. Phys. 75. S. 391. 1924.

2) P. Langevin, Le Radium 10. S. 113. 1913 u. G. Jaffé, Ann. d. Phys. 75. S. 391. 1924, insbesondere S. 401.

Eine erste Integration liefert

$$(164) \quad \begin{cases} D_2 \frac{dP_0}{dx} - k_2 h_{10} P_0 = -q_2' x + C_1, \\ D_2' \frac{dN_0}{dx} + k_2' h_{10} N_0 = -q_2' x + C_2, \end{cases}$$

wobei

$$(165) \quad J_0 = C_2 - C_1$$

ist.

Integriert man nochmals und berücksichtigt die Randbedingungen, so erhält man für P_0 die Lösung

$$(166) \quad P_0 = \frac{e^{\int_0^x \frac{k_2}{D_2} h_{10} dx}}{D_2} \int_0^x (C_1 - q_2' x) e^{-\int_0^x \frac{k_2}{D_2} h_{10} dx} dx$$

mit der Bedeutung

$$(167) \quad C_1 = q_2' \frac{\int_0^l x e^{-\int_0^x \frac{k_2}{D_2} h_{10} dx} dx}{\int_0^l e^{-\int_0^x \frac{k_2}{D_2} h_{10} dx} dx}.$$

Die Formeln für N_0 und C_2 ergeben sich durch Vertauschung von k_2, D_2 mit $-k_2', D_2'$. Um die Lösung explizit zu gewinnen, müßten wir noch für h_{10} die in § 1 gewonnene Feldverteilung einsetzen; die Darstellung läßt sich aber vereinfachen, wenn wir h_{10} als groß behandeln. Das wollen wir im folgenden tun; die so gewonnenen Formeln gelten dann nur noch für nahezu gesättigte Ströme (bei beliebigem Plattenabstand).

Sieht man h_{10} als groß an, so kann man in (166) die Quadratur, die die Klammer enthält, durch partielle Integration in eine Reihe entwickeln, die nach fallenden Potenzen von h_{10} fortschreitet. So ergibt sich in erster Näherung

$$(168) \quad P_0 = \frac{q_2'}{k_2 h_{10}(x)} \left[x - l \frac{e^{\frac{k_2}{D_2} \int_0^x h_{10} dx} \cdot h_{10}(x) - h_{10}(0)}{e^{\frac{k_2}{D_2} l} \cdot h_{10}(l) - h_{10}(0)} \right]$$

nebst einer analogen Gleichung für N_0 , die durch obige Vertauschung entsteht. Analog erhält man aus C_1 und C_2 (wobei im Zähler die beiden ersten Ordnungen zu berücksichtigen sind) als erste Näherung für den Strom

$$(169) \quad i_2 = q_2 l \left[1 - \frac{D_2}{k_2} \frac{1}{l h_{10}(0)} - \frac{D_2'}{k_2'} \frac{1}{l h_{10}(l)} \right].$$

Dabei sind i_{21}, q_2' nach (133), (134) durch i_2, q_2 ersetzt. Die Gl. (168),

(169) gehen für homogenes h_{10} in die früher gewonnenen über.¹⁾ Es ist charakteristisch, daß für die Annäherung an den Sättigungszustand nur die Werte des Feldes an den Elektroden maßgebend sind. Der Wiedervereinigungskoeffizient tritt erst in den Gliedern von der Ordnung $(h_{10})^{-2}$ auf (vgl. J. S. 276).

Die Gleichungen für die höheren Näherungen P_i , N_i sind sämtlich durch Quadraturen lösbar.

§ 5. Vergleich mit der Erfahrung

a) Feldverteilung

Wie schon aus den Ausführungen der Einleitung hervorgeht, sehen wir es als den wesentlichsten Zug unserer Theorie an, daß sie den Zusammenhang zwischen den Anomalien der Leitung und der Ausbildung (bzw. dem Abbau) von Polarisations-schichten zum Ausdruck bringt. Dieser Zusammenhang ist durch die Messungen von Joffé und seinen Schülern erwiesen, und ist auch übrigens qualitativ von ihnen stets in derselben Weise gedeutet worden. Leider bringen die Schwierigkeiten der Messung es mit sich, daß nur wenig unmittelbare Messungen über die Verteilung des Feldes in festen Isolatoren — sei es im stationären Zustand oder während seiner Ausbildung — vorliegen. Sehen wir von den älteren Sondenmessungen von Joffé ab²⁾, so sind hier vor allem die neueren Messungen von Joffé, Rojansky und Sinelnikov über die konzentrierten Raumladungen in Kalkspat zu nennen.³⁾ In Kalkspat bildet sich nur an der Kathode eine Polarisations-schicht aus, und zwar ist der Verlauf der positiven Ladungsdichte, bzw. auch der Feldstärke, dort mit guter Näherung exponentiell.

Auch nach unserer Theorie muß der Verlauf der Feldstärke im stationären Zustand in der Nachbarschaft der Elektroden exponentiell sein, wenn der Elektrodenabstand so groß ist, daß die Polarisations-schichten auf relativ schmale Gebiete an den Elektroden beschränkt sind. Das geht aus unseren Formeln (40) und (88) hervor, die unter verschiedenen Voraussetzungen gelten. Für hinreichend große δ und nicht zu hohe V' ⁴⁾ ergibt sich aus (40)

$$(170) \quad \eta = \eta_0 \coth \sqrt{2} \xi.$$

1) Man vgl. G. Jaffé, Ann. d. Phys. 75. S. 391. 394. 395. 1924; bei der Ableitung von (169) sind außer höheren Potenzen von h_{10}^{-1} auch

Glieder von der Ordnung $e^{-\frac{k_2}{D} V}$ vernachlässigt.

2) A. Joffé, Ann. d. Phys. 72. S. 461. 1923; man vgl. S. 473 ff., 478 ff.

3) A. Joffé, D. Rojansky u. K. Sinelnikov, Ztschr. f. Phys. 66. S. 143. 1930.

4) Die genauen Bedingungen sind Teil I. S. 229, Anm. 1 angegeben.

Bezeichnen wir also mit d den Abstand von der Elektrode, in dem die Feldstärke auf den e -ten Teil abgesunken ist, so ergibt sich aus der Bedeutung von ξ [man vgl. (8)]

$$(171) \quad d = \sqrt{\frac{s}{8\pi} \frac{D}{k} \frac{1}{c_0}},$$

wenn unter

$$(172) \quad c_0 = \sqrt{\frac{q}{a}}$$

die Gleichgewichtskonzentration der positiven und negativen Ionen (gemessen in Ladungsdichte) verstanden wird. Die Formel gilt nach ihrer Herleitung unter Berücksichtigung von Ionenbildung und Wiedervereinigung, aber unter der Einschränkung (6).

Andererseits ist nach (88)

$$(173) \quad d = \frac{1}{H} = \frac{D}{k h_0}, \quad d' = \frac{1}{H'} = \frac{D'}{k' h_0}$$

für die Nachbarschaft der Kathode bzw. Anode; diese Formeln gelten näherungsweise, und zwar dann, wenn die Zahl der positiven und negativen Ionen konstant ist; von Bildung und Wiedervereinigung ist abgesehen.¹⁾

Sehen wir d als ein Maß für die Dicke der Polarisations-schicht an, so erkennt man aus beiden Formeln (171) und (173), daß der Diffusionskoeffizient D und die Beweglichkeit k nur als Quotient D/k eingehen; wenn also, wie das bei Kalkspat der Fall ist, nur an einer Elektrode eine merkliche Polarisations-schicht auftritt, so liegt das nicht — wie vielfach angenommen wird — an der Verschiedenheit der Beweglichkeiten für beide Ionenarten, sondern an der Verschiedenheit der Quotienten D/k , und die Townsendsche Relation gilt dann also, falls die Ionen gleiche Wertigkeit haben, nicht.

Joffé, Rojansky und Sinelnikov haben die Ergebnisse ihrer Messungen an Kalkspat in die Aussagen zusammengefaßt, daß die Dicke der Polarisations-schicht wenige Mikronen beträgt, daß d von der Dauer des Stromdurchganges, von der

1) Auch A. Joffé, D. Rojansky u. K. Sinelnikov geben eine Formel für die Größe d an (a. a. O., S. 169). Sie gehen dabei, wie wir, von der Vorstellung aus, daß der Polarisationszustand dadurch zustande kommt, daß Diffusion und Ionentransport im Felde sich das Gleichgewicht halten. Die Rechnung ist approximativ, indem die nicht-integrierte Differentialgleichung benutzt wird und das empirische Resultat, daß die Ladungsverteilung exponentiell ist. Das Resultat ist unrichtig, weil schon in dem Ansatz für den Diffusionsstrom versehentlich ein Faktor n zu viel steht (S. 168 unten). Daher sind auch die numerischen Schätzungen der Ionenkonstanten fehlerhaft.

angelegten Potentialdifferenz und von der Temperatur praktisch unabhängig, dagegen von Stück zu Stück variabel ist.¹⁾ Man erkennt sofort, daß unsere Formel (173) mit diesem Befund unvereinbar ist, weil sie eine Abhängigkeit von der angelegten Spannung fordert ($h_0 = \frac{V}{l}$). Andererseits ist unsere Formel (171) in Strenge nicht anwendbar, weil sie die Relation (6) voraussetzt, und damit eine symmetrische Feldverteilung, die bei Kalkspat nicht zutrifft. Es läßt sich aber voraussehen, daß die streng gültige Formel sich von (171) nur durch einen numerischen Faktor unterscheiden kann; das folgt daraus, daß in die Behandlung des Problems mit $\frac{k}{D} \neq \frac{k'}{D'}$ außer den von uns eingeführten reduzierten Variablen nur noch das Verhältnis $\frac{k}{D} : \frac{k'}{D'}$ eingeht. Es scheint daher gerechtfertigt, unsere Formel für die Deutung der experimentellen Ergebnisse heranzuziehen.

An diesen ist einigermaßen überraschend die Unabhängigkeit der Dicke d von Potentialdifferenz und Temperatur; die erstere Tatsache ist aber in Übereinstimmung mit unserer Formel, die letztere steht nicht in Widerspruch zu ihr. Denn von D/k ist anzunehmen, daß es mit der Temperatur wächst (nach der Townsendschen Relation wäre die Zunahme proportional der absoluten Temperatur); andererseits wächst auch c_0 mit der Temperatur, so daß die beiden Einflüsse sich wohl kompensieren könnten. Daß d von Stück zu Stück erheblich variiert (zwischen $0,5 \cdot 10^{-4}$ und $20 \cdot 10^{-4}$ cm) ist leicht verständlich, da die Gleichgewichtskonzentration c_0 eingeht und da dieses c_0 auf die Menge der fremden Beimengungen zurückzuführen ist. Über die zu erwartenden Dicken läßt sich nichts voraussagen, da weder k/D noch c_0 bekannt ist; sieht man die Townsendsche Relation als gültig an, so berechnen sich aus den obigen Angaben Werte von c_0 , die zwischen $1,5 \cdot 10^{10}$ und $8 \cdot 10^{14}$ Ionen pro Kubikzentimeter liegen, d. h. Konzentrationen von 10^{-12} bis $5 \cdot 10^{-8}$. Das sind durchaus mögliche Werte, doch möchten wir auf diese Zahlen keinen Nachdruck legen, da — abgesehen von der Ungenauigkeit in der Formel — die Gültigkeit der Townsendschen Relation höchst zweifelhaft ist (vgl. unten S. 271).

Was endlich die Unabhängigkeit des d von der „Dauer des Stromdurchgangs“ betrifft, so ist diese Aussage offenbar so zu verstehen, daß die Dicke der Polarisationschicht sich nicht

1) a. a. O., S. 148.

mehr nennenswert ändert, nachdem sie einmal voll ausgebildet ist; denn während der Ausbildung der Polarisations-schicht ändert sich natürlich ihre Dicke.¹⁾ Daß sich nun nach vollendeter Ausbildung die Polarisations-schicht nicht mehr ändert, auch wenn der Reststrom fließt und seinerseits Änderungen erfährt, ist eine Folge unserer Theorie, da sich ja nach § 4 der Reststrom einfach der bestehenden stationären Feldverteilung überlagert. Wenn also — wie die Tabellen von Joffé, Rojansky und Sinelnikov auf S. 160 zeigen — der Reststrom bei unveränderter Dicke der Polarisations-schicht langsam abnimmt, so ist das nach unserer Auffassung in der Weise zu deuten, daß die Ionen zweiter Art, die den Reststrom tragen, an Zahl abnehmen, während die von den Ionen erster Art herrührenden Raumladungen erhalten bleiben.²⁾ Erst bei hohen Stromwerten — mögen sie nun durch erhebliche Steigerung der Temperatur oder sehr starke Felder erzeugt werden — treten Änderungen der Polarisations-schicht ein, die wohl darauf zurückzuführen sind, daß die von uns gewählte idealisierte Form der Grenzbedingung dann nicht mehr zutrifft. Unter den genannten Umständen fangen auch die Ionen erster Art an, ihre Ladungen an die Elektroden abzugeben oder gar selbst in das angrenzende Medium überzutreten; insbesondere dürfte das bei höheren Temperaturen zutreffen. So sind wohl die irreversiblen Änderungen zu deuten, von denen Joffé und seine Mitarbeiter berichten.³⁾ Die beobachteten Änderungen liegen in der Richtung, daß bei dauerndem Stromdurchgang der Abstand der Raumladung von der Kathode größer wird; in der Tat muß nach Formel (171) eine Abnahme von c_0 eine Zunahme von d zur Folge haben. — Zusammenfassend wird man sagen können, daß unsere Formel von den Beobachtungen Rechenschaft gibt, und da die Formel (173) versagt, geht daraus hervor, daß man — zum mindesten bei Kalkspat — nicht gegebene Ionenmengen anzunehmen hat, sondern ein Gleichgewicht, bei dem Bildung und Wiedervereinigung eine Rolle spielen.

1) Diese Änderungen sind in unseren Formeln (86), (87) enthalten, allerdings nur in erster Näherung.

2) Für die Auffassung, daß es sich bei dieser Stromabnahme nicht mehr um die Ausbildung der Polarisations-schicht, sondern um eine Abnahme des Reststroms handelt, spricht auch die im nächsten Abschnitt zu erwähnende Tatsache, daß bei Kalkspat das Zeitintegral des Rückstroms sehr viel kleiner ist als das Zeitintegral des Ladungsstroms (man vgl. A. Joffé, *Ann. d. Phys.* 72. S. 461. 1923, insbesondere S. 475 und Fig. 1).

3) A. Joffé, D. Rojansky u. K. Sinelnikov, a. a. O. S. 162 ff.

Analoge Gesetzmäßigkeiten wie die eben für Kalkspat besprochen haben B. Hochberg und V. Joffé¹⁾ an Natriumpeter festgestellt. Die Verarmung der Polarisations-schicht scheint hier schon bei niedrigeren Potentialen einzusetzen; besonders wichtig scheint uns aber der unmittelbare Nachweis, daß mit zunehmender Menge der Verunreinigungen d abnimmt.

Wir kommen nun noch kurz auf flüssige Dielektrika zu sprechen, in denen ebenfalls durch Sondenmessungen und nach der Methode des Kerreffekts Feldverzerrungen sichergestellt sind.²⁾ Dabei besteht der wesentliche Unterschied gegen feste Isolatoren, daß beim Abschalten des Feldes keine nennenswerten Rückströme auftreten. Diese Tatsache steht — wie wir im nächsten Abschnitt begründen werden — im Widerspruch zu unserer Theorie, die also nicht unmittelbar angewendet werden darf. Das liegt nach unserer Auffassung daran, daß die Grenzbedingung der Ionen erster Art bei Flüssigkeiten nicht zutrifft; dagegen gelangen wir zu einem Verständnis der Beobachtungen, wenn wir annehmen, daß die Vorgänge an den Elektroden, d. h. also entweder die Abgabe der Ladungen oder der Übertritt der Ionen, endliche Zeiten erfordern. Je nach der Geschwindigkeit, mit der diese Oberflächenreaktionen erfolgen — im Verhältnis zu der Geschwindigkeit, mit der die Ionen durch den Strom herangeschafft werden — ergeben sich Verhältnisse, die sich denen in ionisierten Gasen oder in festen Dielektrika annähern. Beide Analogien sind oft betont worden. Da wir annehmen, daß die Ionen, die von Verunreinigungen herrühren, an den Elektroden austreten, wenn auch verlangsamt und daher unter Stauung, werden sich so starke Polarisationen, wie in festen Dielektrika, nicht bilden können; die Rückströme werden viel schwächer sein als die Ladeströme und der Vorgang der „elektrischen Reinigung“ wird sehr ausgesprochen sein. Im stationären Zustand werden relativ schwach ausgebildete Polarisations-schichten, aber möglicherweise starke Konzentrationsgefälle der neutralen Verunreinigungen vorhanden sein. Wird daher das Feld umgekehrt, so wird die Anfangsleitfähigkeit wieder einen stark erhöhten Wert zeigen. Alle diese Erscheinungen sind charakteristisch für flüssige, verunreinigte Dielektrika.

Zu quantitativen Folgerungen wird man erst gelangen können, wenn man die endliche Geschwindigkeit der Vorgänge an den Elektroden durch passend gewählte Randbedingungen zum Ausdruck bringt; jedoch lassen unsere Rechnungen übersehen, was eintreten wird, wenn die Vorgänge an den Elektroden langsam sind. Dann sind unsere Formeln für die relativ kurze Zeit der Ausbildung einer Polarisations-schicht³⁾ näherungsweise gültig; die dann noch — verhältnismäßig

1) B. Hochberg u. V. Joffé, Ztschr. f. Phys. 66. S. 172. 1930. Man vgl. S. 187.

2) J. Dantscher, Ann. d. Phys. 9. S. 179. 1931; daselbst die ältere Literatur.

3) Nimmt man die Townsendsche Relation als gültig an, setzt man ferner $D = 1 \cdot 10^{-8}$ (vgl. H. J. van der Bijl, Ann. d. Phys. 39. S. 170. 1912), so ist bei $V = 200$ Volt und $l = 1$ cm nach Formel (93) der Ladestrom schon nach 8 Sek. auf etwa 1% abgesunken; bei den hohen, von Dantscher (a. a. O.) benutzten Feldstärken dürfte also der eigentliche Aufladestrom in Bruchteilen von Sekunden vorüber sein.

langsam — erfolgenden Änderungen sind als Folgen von Gleichgewichtszuständen bei abnehmendem $c_0 = \sqrt{\frac{q}{\alpha}}$ aufzufassen, wie wir das oben schon bei Kalkspat unter extremen Umständen getan haben. Unter diesen quantitativen Verhältnissen ist also nach Formel (171) zu erwarten, daß eine anfängliche Bildung von Polarisationschichten auftritt, daß diese sich aber langsam verbreitern und wieder zurückbilden werden. Gerade das zeigen aber die Messungen von Dantscher an verunreinigtem Chlorbenzol auf das deutlichste.¹⁾ Bei diesen Versuchen ist die Endverteilung des Feldes sogar homogen; es muß aber dennoch ein Konzentrationsgefälle der Verunreinigungen in dem oben angedeuteten Sinne vorhanden sein, weil der Strom nach Umkehr seiner Richtung wieder ansteigt.

b) Zeitliche Vorgänge

Verstehen wir unter „Aufladestrom“ den beobachteten Strom nach Abzug des stationären Reststroms, so folgt aus unserer Theorie, daß das Zeitintegral des Aufladestroms entgegengesetzt gleich dem Zeitintegral des Rückstroms sein muß. Denken wir uns etwa zur Zeit $t = 0$ das Feld eingeschaltet, und zur Zeit $t = \tau$ wieder ausgeschaltet, so ist nach (85) und (90) die erstere Größe

$$(174) \quad \int_0^{\tau} I dt = \frac{s}{4\pi} (h^*(\tau) - h^*(0)),$$

wenn wir unter $h^*(t)$ den Wert von h für $x = 0$ verstehen. Entsprechend gilt für das Zeitintegral des Rückstroms

$$(174a) \quad \int_{\tau}^{\infty} \bar{I} dt = \frac{s}{4\pi} (h^*(\infty) - h^*(\tau)).$$

Unter $h^*(0)$ sei der Wert vor Einschalten der Potentialdifferenz, und unter $h^*(\tau)$ desgleichen der Wert vor dem Abschalten von V verstanden; dann ist $h^*(0) = h^*(\infty) = 0$ und es ergibt sich aus (174) und (174a)

$$(175) \quad \int_0^{\tau} I dt = - \int_{\tau}^{\infty} \bar{I} dt.$$

Nach unseren Festsetzungen ist auf der linken Seite dieser Gleichung die Influenzladung, die beim Einschalten des Feldes entsteht, mitgezählt, und ebenso auf der rechten Seite die Influenzladung, die das Ausschalten begleitet. Da diese beiden Ladungen aber einander entgegengesetzt gleich sind, kann man sie

¹⁾ J. Dantscher, a. a. O. Man beachte insbesondere die Figg. 11, 13, 18, 19.

sich von (175) abgezogen denken. Dann bedeuten die Größen in (175) die Stromintegrale, wie sie gewöhnlich gemessen werden, und die Gleichung drückt die bekannte, schon von Curie aufgestellte Beziehung aus.

In unserer Theorie ist diese Beziehung eine notwendige Folge der Grenzbedingungen für die Ionen erster Art; denn den Grenzbedingungen zufolge kann ein beobachtbarer Strom nur durch Änderung der Influenzladung auf den Elektroden zustande kommen. Ergeben umgekehrt die Beobachtungen eine Ungleichheit der beiden Stromintegrale (174) und (174a) — und zwar muß dann (174) größer sein als (174a) — so folgt daraus, daß unsere Grenzbedingung nicht streng erfüllt sein kann; dann muß ein Teil des Aufladestroms durch die Elektroden hindurchgetreten sein. Die Beziehung (175) ist also ein Kriterium für die Anwendbarkeit unserer Theorie. Erfahrungsgemäß ist (175) in sehr vielen Fällen bestätigt; von der Ausnahme bei flüssigen Dielektriken war schon die Rede, auf eine weitere Ausnahme — bei Kalkspat — kommen wir noch zu sprechen.

Die Beziehung (175) wird gewöhnlich als Konsequenz einer viel weitergehenden Gesetzmäßigkeit dargestellt, des sogenannten Superpositionsprinzips, das auf Hopkinson und Curie zurückgeht.¹⁾ Nach dem Superpositionsprinzip „kann man den Stromverlauf nach jeder Potentialänderung konstruieren, indem man der Fortsetzung der ersten Stromkurve diejenige superponiert, die die Potentialänderung allein hervorbringen sollte.“²⁾ Nach unserer Theorie gilt dieses Prinzip keinesfalls allgemein, denn die Koeffizienten in unseren Formeln (111) und (117) sind durch die Anfangsverteilung der Ionen bestimmt, und das Ergebnis einer bestimmten Potentialänderung ist daher auch von der Ionenverteilung abhängig, bei der sie vorgenommen wird. Es läßt sich auch nicht voraussehen, inwieweit das Superpositionsprinzip näherungsweise gültig ist, doch kann man den Stromverlauf nach unseren Methoden für jeden vorgegebenen Fall berechnen.

Im § 2 haben wir die Rechnung nur für den Sonderfall durchgeführt, daß einerseits anfänglich — vor dem Anlegen des Feldes — homogene Ionenverteilung herrscht, und daß andererseits das Feld erst abgeschaltet wird, nachdem sich der stationäre Zustand ausgebildet hat. Nicht einmal unter

1) E. v. Schweidler, Ann. d. Phys. 24. S. 709. 1907, ferner S. 714 und 717.

2) A. Joffé, Ann. d. Phys. 72. S. 475. 1923.

dieser Einschränkung gilt nach unserer Theorie das Superpositionsprinzip allgemein, denn wir haben oben Teil I, S. 247 gesehen, daß nur für kleine Werte des Parameters v die Entladungskurve ein genaues Spiegelbild der Ladungskurve ist, während es nach dem Prinzip stets der Fall sein sollte. Doch ist unsere Theorie, was diesen Punkt betrifft, jedenfalls qualitativ in Übereinstimmung mit der Erfahrung, da das Prinzip empirisch keineswegs allgemein zutrifft, und auch dort, wo es gilt, nur näherungsweise bestätigt wird. Nach der Theorie sollten die Abweichungen um so größer werden, je größer v , d. h. je höher das Potential ist; Versuche, an denen sich diese Konsequenz prüfen ließe, sind dem Verf. nicht bekannt.¹⁾

Was nun den quantitativen Verlauf der Kurven für Ladestrom und Rückstrom betrifft, so darf es wohl als sehr befriedigend bezeichnet werden, daß unsere Endformeln (111) und (117) formal mit der Schweidlerschen Theorie übereinstimmen; allerdings sind unsere Formeln bei weitem nicht so elastisch wie die Schweidlerschen, denn die Koeffizienten sind durch die Anfangsverteilung bestimmt und die Exponenten sind nicht frei wählbar, sondern auf die Ionenkonstanten zurückgeführt. Insbesondere ist eine solche Verteilung der Exponenten, wie sie Wagner im Anschluß an die Wiechertsche Theorie der elastischen Nachwirkung vorgeschlagen hat²⁾, nicht zulässig. Sonst ist die Schweidlersche Formel nur selten zur Darstellung der Versuchsergebnisse benutzt worden; viel häufiger ist die alte empirische Formel

$$(176) \quad I = \text{const} \cdot t^{-n}$$

mit $n < 1$ bestätigt worden, obgleich diese — wie schon v. Schweidler betont hat³⁾ — keinesfalls richtig sein kann, und obgleich sie durch Versuche, die sich über längere Zeiträume erstrecken, widerlegt wird.⁴⁾

Es ist nun festzustellen, daß die sehr zahlreichen älteren Versuche, die nach der Formel (176) darstellbar sind, nicht in genaue Übereinstimmung mit unseren theoretischen Formeln gebracht werden können, jedenfalls nicht, wenn man unsere

1) Natürlich sind hier nur solche Fälle gemeint, bei denen zwar die Beziehung (175) erfüllt ist, aber die Form der Entladungskurve von derjenigen der Ladekurve abweicht; ist auch die Beziehung (175) verletzt, so kann, wie oben ausgeführt, unsere Grenzbedingung nicht zutreffen.

2) K. W. Wagner, *Ann. d. Phys.* **40**. S. 817. 1913.

3) E. v. Schweidler, *a. a. O.* S. 715.

4) K. W. Wagner, *a. a. O.* S. 844ff.

Formeln (111) und (117) zugrundelegt, was darauf hinauskommt, daß man den beiden Ionensorten gleiche Konstanten k und D beilegt (man vgl. Teil I. S. 245). Man braucht nur $\log I$ bzw. $\log I'$ als Ordinate gegen $\log T$ als Abszisse aufzutragen, um sich zu überzeugen, daß die entstehenden Kurven nicht einmal über solche Intervalle als geradlinig angesehen werden können, bei denen der Strom im Verhältnis 10:1 abnimmt.

Wir lassen die Frage dahingestellt, ob eine bessere Darstellung der Beobachtungen möglich ist, wenn man die Verschiedenheit der Konstanten k und D für die beiden Ionensorten berücksichtigt; denn es ist gar nicht zu erwarten, daß unsere Formeln den Ablauf der Erscheinungen in allen Fällen quantitativ wiedergeben, und zwar nicht deshalb, weil die Grundlagen der Theorie unzureichend wären, sondern weil es sich um eine erste Approximation in der Rechnung handelt. Nach den Ausführungen auf Teil I, S. 247 ff. ist diese um so weniger ausreichend, je größer die reduzierte Dicke δ [Formel (34)] ist; in all den Fällen, in denen die Polarisationschichten den Elektroden eng anliegen, handelt es sich aber gerade um große Werte von δ (Teil I, S. 228).

Um so beachtungswerter erscheint uns die Tatsache, daß es gerade unter den neueren Beobachtungsergebnissen Fälle gibt, in denen die Übereinstimmung unserer Formeln mit den Ergebnissen der Messung so gut ist, daß man zu einer Berechnung der Ionenkonstanten gelangen kann. Ein solcher Fall liegt insbesondere bei Na-Salpeter vor; wir gehen darum jetzt auf die Messungen von Hochberg und V. Joffé an dieser Substanz ein.¹⁾ Die Anwendbarkeit unserer Formeln ist darin begründet, daß die Feldverteilung in NaNO_3 symmetrisch ist (I. S. 183 ff.) und daß die Wiedervereinigung der Ionen hier nicht die gleiche Rolle zu spielen scheint, wie bei Kalkspat (man vgl. u. S. 273).

Die Verff. geben ein zusammengehöriges Paar von Auflade- und Entladungskurve (I. S. 183). Ihre Messungen sind in unsere Fig. (4) übertragen, und zwar nach Abzug des Reststroms. Die abgezogenen Kurven sind nach unseren Formeln berechnet unter Annahme der folgenden Konstanten

$$(117) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{T}{t} = \frac{D}{l^2} = 4,76 \cdot 10^{-3}, \quad v = \frac{kV}{D} = 2, \\ I_0 = \bar{I}_0 = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ Amp.} \end{array} \right.$$

1) B. Hochberg u. V. Joffé, Ztschr. f. Phys. **66**. S. 172. 1930; Phys. Ztschr. d. Sowjetunion **1**. S. 237. 1932. Wir unterscheiden diese beiden Arbeiten im Text durch I und II.

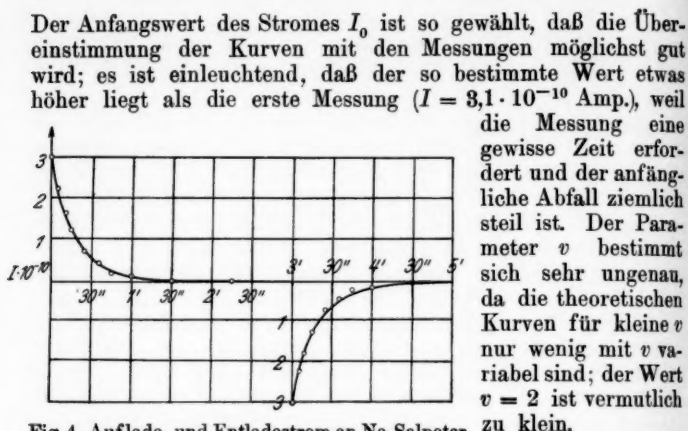


Fig. 4. Auflade- und Entladestrom an Na-Saltpeter nach B. Hochberg u. V. Joffé

bei 80° C ausgeführt; die Spannung betrug $V = 320$ Volt, die Dicke des Kristalls war $l = 0,2$ cm, die wirksame Oberfläche $0,12$ cm². Aus diesen Angaben lassen sich folgende Ionenkonstanten bestimmen

$$(178) \quad D = 1,9 \cdot 10^{-4}, \quad \frac{k}{D} = 6,3 \cdot 10^{-3}, \quad k = 1,2 \cdot 10^{-6},$$

wenn k , wie üblich, auf das Feld 1 Volt/cm bezogen wird.

Nunmehr läßt sich auch die anfängliche Ionenkonzentration N_0 (Ionen pro cm³) berechnen, da die Anfangsleitfähigkeit durch

$$(179) \quad \sigma_0 = 2 k e N_0$$

gegeben ist und sich aus obigen Angaben zu

$$\sigma_0 = 1,7 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

berechnet.¹⁾ Man findet

$$(180) \quad N_0 = 4,5 \cdot 10^{12}$$

und gemäß (171) und (34)

$$(181) \quad d = 9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}, \quad \delta = 16.$$

¹⁾ Es ist aus den Angaben von Hochberg und V. Joffé nicht ersichtlich, warum dieser Wert der Anfangsleitfähigkeit so viel kleiner ist, als sich aus Tab. 1 für 80° ergibt.

An diesen Zahlen ist am auffälligsten der Wert von k/D ; denn nach der Townsendschen Relation sollte bei 80°

$$\frac{k}{D} = \frac{e}{k^* T} = 3,3 \cdot 10^1$$

sein (k^* = Boltzmannsche Konstante). Nun wurde schon gesagt, daß der Parameter v , aus dem sich k/D berechnet, sehr ungenau bestimmt ist, aber damit ist der Unterschied in der Größenordnung nicht aufgeklärt. Es bleibt also nichts anderes übrig, als die Townsendsche Relation für NaNO_3 aufzugeben, und zwar scheint die Diffusion etwa $5 \cdot 10^3$ mal schneller zu erfolgen, als nach dieser Relation zu erwarten wäre. — Die Dicke d ergibt sich etwa 3mal so groß als nach der Schätzung von Hochberg und V. Joffé (I. S. 182).

Eine Vergrößerung von v würde d verkleinern.

In der zweiten Arbeit teilen die Verff. einige Entladungskurven in der Weise mit, daß sie $\log \bar{I}$ als Ordinate gegen t als Abszisse auftragen (II. Figg. 1, 11). In derselben Weise sind in unserer Fig. 5 die theoretischen Werte von $\log \bar{R} = \log \frac{\bar{I}}{I_0}$

für verschiedene Parameterwerte v als Funktion von T dargestellt. Die theoretischen Kurven haben völlig den gleichen Charakter, wie die experimentellen. Hochberg und V. Joffé geben an, daß die Kurven, die verschiedenen Ladungspotentialen V entsprechen, durch Verschiebung parallel der Zeitachse miteinander zur Deckung gebracht werden können. Das ist bei den theoretischen Kurven nur für den geradlinigen Teil zutreffend; im Anfangsteil sollten Unterschiede bestehen bleiben, auch scheinen die theoretischen Kurven früher in die Gerade einzumünden, als die experimentellen.¹⁾

1) Eine genauere Prüfung ist nicht möglich, da die Beobachtungen, die verschiedenen V -Werten entsprechen, nicht einzeln angegeben sind.

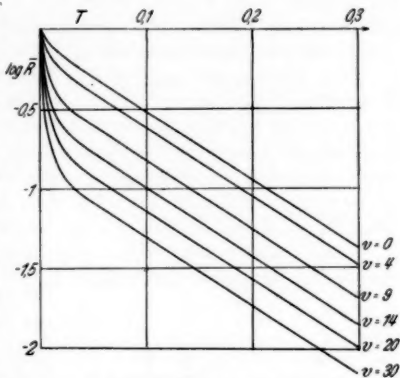


Fig. 5. Der log des Entladestroms als Funktion der Zeitvariablen T für verschiedene v

Für Werte von T , die größer als etwa 0,05 sind, bleibt von der Formel (117) nur das erste Glied, das $\sim e^{-\pi^2 T}$ ist, zu berücksichtigen. Daher läßt sich aus der Neigung des geradlinigen Teils der Kurven vom Typus der Fig. 5 der Diffusionskoeffizient bestimmen. Unter Verwendung von Messungen, die bei 44° ausgeführt sind (II. Fig. 1) ergibt sich $\frac{D}{l^2} = 4,6 \cdot 10^{-3}$; eine Angabe über l fehlt, setzt man aber $l = 0,2$ cm, so ergibt sich $D = 1,8 \cdot 10^{-4}$. Diese Messungen bestätigen also, sogar für die tiefere Temperatur, den unerwartet großen Wert von D .

Die Messungen an NaNO_3 lassen sich noch in anderer Weise zur Prüfung der Theorie heranziehen. Wenn die Annahme richtig ist, daß der Aufladestrom nur durch die Änderung der Influenzladung auf den Elektroden zustandekommt, und wenn die Ionen in begrenzter Zahl vorhanden sind, so muß die Ladung auf den Elektroden bei zunehmendem angelegten Potential V einem Sättigungswert zustreben, der dann erreicht ist, wenn alle Ionen durch das Feld praktisch bis an die Elektroden gezogen sind. Die Kurve, die das Stromintegral

$$(182) \quad Q = \int_0^\infty I dt = \frac{\epsilon}{4\pi} \left(h_{z=0} - \frac{V}{l} \right),$$

oder — wie man zu sagen pflegt — „die gesamte im Medium aufgespeicherte Elektrizitätsmenge“, als Funktion von V darstellt, muß also Sättigungscharakter zeigen.²⁾ Gerade das zeigen aber die entsprechenden Beobachtungen von Hochberg und V. Joffé (I. Fig. 6b, II. Fig. 12).

Wir haben die streng gültigen Rechnungen des § 1 nicht unter der Annahme zu Ende geführt, daß die Ionen in vorgeschriebener Zahl vorhanden sind (vgl. Teil I, S. 224), doch erhalten wir in erster Näherung aus (88)

$$(183) \quad Q = \frac{Cl e^{-Hl}}{1 - e^{-Hl}} + \frac{C'l}{1 - e^{-H'l}} - \frac{C}{H} - \frac{C'}{H'}$$

oder, mit $Hl = H'l = v$, $Cl = C'l = Q_{\max}$,

$$(184) \quad \frac{Q}{Q_{\max}} = \left[\frac{1 + e^{-v}}{1 - e^{-v}} - \frac{2}{v} \right].$$

1) Die in II. Fig. 11 dargestellten Messungen führen zu Werten, die davon nur wenig verschieden sind.

2) Die vom Anlegen des Feldes herrührende Influenzladung $\frac{\epsilon}{4\pi} \frac{V}{l}$ wird nicht mit gemessen, und ist daher in Abzug zu bringen.

Die theoretische Kurve für Q/Q_{\max} ist in Fig. 6 gezeichnet und die zuverlässigsten Messungen von Hochberg und V. Joffé, die sich aus der oberen Kurve der Fig. 12b (II. S. 252) ergeben, sind eingetragen¹⁾; dabei sind folgende Werte der Konstanten angenommen

$$(185) \quad \frac{k}{D} = 1,5 \cdot 10^{-2}, \quad Q_{\max} = 4,6 \cdot 10^{-8} \text{ Coulomb.}$$

Die Übereinstimmung ist nur sehr mäßig; es ist aber zu berücksichtigen, daß (184) für Werte von δ , wie sie hier in Frage kommen [man vgl. (181)], eine nicht ausreichende Näherung darstellt. Die Zahl der Ionen pro Kubikzentimeter berechnet sich aus (185) zu

$$(186) \quad N_0 = \frac{2,6 \cdot 10^{11}}{S \cdot l},$$

wenn S die wirksame Oberfläche bedeutet. Angaben für S und l sind nicht gemacht, wir vermuten aber, daß wieder $l = 0,2$, $S = 0,12$ zu setzen ist. Dann wird $N_0 = 1,1 \cdot 10^9$, also etwa 2,5 mal so groß wie oben; es handelt sich aber auch um einen Kristall, der durch Tempern künstlich verunreinigt ist. Hochberg und V. Joffé schätzen N_0 dreimal so groß. In der Tatsache, daß die Sättigung der Polarisation durch relativ niedrige Feldwerte nahezu erreicht werden kann, und daß unsere Näherungsformel (184) den Verlauf einigermaßen richtig wiedergibt, sehen wir einen Hinweis darauf, daß die Wiedervereinigung bei NaCO_3 keine wesentliche Rolle spielt; man darf so rechnen, als ob die Ionen erster Art in konstanter Menge vorhanden wären und nicht ein Gleichgewicht mit undissoziierten Molekeln bilden.

Die Bestimmung von k/D , die wir jetzt durchgeführt haben, ist von der früheren gänzlich unabhängig und wesentlich genauer. Es hat sich ein Wert von derselben Größenordnung ergeben wie oben; inwieweit die beiden Zahlen verglichen werden dürfen, muß dahingestellt bleiben, da bei den zuletzt besprochenen Versuchen die Temperaturangabe fehlt.

1) Die Messungen I. Fig. 6b sind nach II. S. 251, Anm. 1 durch einen Fehler entstellt.

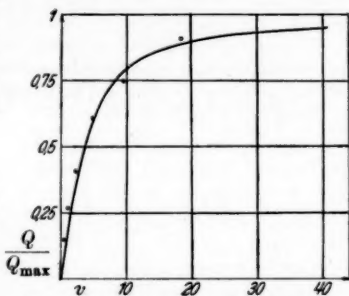


Fig. 6. Sättigung der Polarisationsladung an Na-Salpeter nach B. Hochberg u. V. Joffé

Es wäre natürlich zu wünschen, daß beide Reihen von Versuchen an demselben Kristall und bei gleicher Temperatur durchgeführt würden, immerhin läßt sich eine Kontrolle der oben (S. 270) durchgeführten Bestimmungen auch nach dem zweiten Berechnungsverfahren durchführen. Bei den Versuchen, die durch unsere Fig. 4 dargestellt werden, war $Q = 5,6 \cdot 10^{-9}$ und es wurde $v = 2$ angenommen. Dann liefert die Formel (184) $Q_{\max} = 1,8 \cdot 10^{-8}$ Coul, was zu $N_0 = 4,7 \cdot 10^{12}$ führt, in guter Übereinstimmung mit dem oben (S. 270) gefundenen Werte. Bei der jetzt durchgeführten Bestimmung wird die Kenntnis von k und D einzeln genommen nicht benötigt.

Zusammenfassend werden wir sagen dürfen, daß die Erscheinungen der eigentlichen Aufladung und des Rückstroms bei NaNO_3 durch unsere Theorie quantitativ befriedigend wiedergegeben werden.¹⁾

Auch die von Richardson gemessenen Entladungskurven an Quarz, Kalkspat, Steinsalz, Glas, Paraffin und Ebonit lassen sich ausnahmslos durch Kurven vom Typus der Fig. 6 wiedergeben.²⁾ Berechnet man die Diffusionskonstanten aus der Neigung des geradlinigen Teils, so zeigt sich, daß die Diffusionskoeffizienten anfangs stark abnehmen, wenn die Dauer der vorhergehenden Aufladung wächst.³⁾ Diese Tatsache ist offenbar so zu deuten, daß man es nicht mit Ionen von einheitlichem D zu tun hat, sondern daß Beimengungen von sehr verschiedenem D vorhanden sind. Je kürzer die Zeit der Aufladung, um so mehr überwiegen die schnelleren Ionen.⁴⁾ Legt man die Messungen mit der längsten vorhergehenden Aufladung zugrunde, so findet man für Quarz (senkrecht zur optischen Achse geschnitten) $D = 1,5 \cdot 10^{-6}$ (bei $26,5^\circ \text{C}$), für Kalkspat (parallel einer Spaltungsfläche geschnitten) $D = 6,9 \cdot 10^{-5}$

1) Über die Strom-Spannungscharakteristik des Reststroms vergleiche man die Bemerkung im Abschnitt c.

2) S. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. of Lond. A 92. S. 41. 1915. Es ist zu beachten, daß in den Figuren dieser Abhandlung nicht die

Entladungsströme \bar{I} , sondern Stromintegrale $\int \bar{I} dt$ wiedergegeben sind.

Diese werden aber durch Kurven des gleichen Typus dargestellt, wie man durch Integration von (117) erkennt.

3) Man vergleiche die Tabb. I, II, III (a. a. O., S. 51, 52) für die Konstanten α , die mit unserem $\pi^2 D/t^3$ gleichbedeutend sind.

4) Daß Ionen von sehr verschiedener Geschwindigkeit auftreten, geht auch aus den Aufladungsversuchen für kleine t von N. A. Salessky (Ztschr. f. Phys. 52. S. 695. 1929) und A. D. Goldhammer (Ztschr. f. Phys. 52. 708. 1929) hervor.

(bei $27,8^{\circ}\text{C}$), für Steinsalz (parallel einer Spaltungsfläche geschnitten) $\frac{D}{T} = 5,6 \cdot 10^{-3}$ (bei $27,6^{\circ}\text{C}$).¹⁾

Die Werte für Quarz und Kalkspat sind sehr verschieden, — entsprechend dem viel schnelleren Stromabfall bei Kalkspat — und auch bei letzterem noch kleiner als bei Salpeter, doch ist die tiefere Temperatur zu berücksichtigen.

Wir wollen nun noch kurz auf eine Besonderheit zu sprechen kommen, die bei Kalkspat auftritt. Wird nämlich eine Spannung erstmalig an einen Kalkspatkristall gelegt, so bildet sich nur an der Kathode die II. S. 262 ff. besprochene konzentrierte Polarisationschicht; wird nunmehr die äußere Spannung abgeschaltet, so geht der Kristall nicht in den anfänglichen polarisationslosen Zustand zurück, sondern in einen Endzustand, bei dem positive Raumladungsschichten an beiden Elektroden (etwa von halber Stärke der ursprünglichen) sich das Gleichgewicht halten.²⁾ Es ist anzunehmen, daß zu Beginn der Kristall ungeladen war; dann stellt das Wertesystem

$$(187) \quad p = n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}}, \quad h = 0$$

eine strenge Lösung unseres Gleichungssystems (1)–(3) und unserer Grenzbedingungen (4) dar. Unter den angegebenen Bedingungen ist das also auch die einzige Lösung, und wenn der Endzustand von (187) verschieden ist, so muß sich irgend etwas an den Bedingungen des Problems geändert haben. Es ist auch leicht anzugeben, was sich geändert hat. Wenn der Potentialverlauf im Endzustand überall konvex nach oben ist — und so sind doch die Figg. 4 bei Joffé, S. 475 zu deuten — dann ist überall im Inneren des Kristalls positive Ladung im Überschuß vorhanden.

Aus dieser einfachen Betrachtung geht hervor, daß unsere Grenzbedingungen (4) für die negativen Ionen nicht streng gelten können, denn während des ganzen Polarisationsvorgangs haben ja insgesamt negative Ionen das Innere des Kristalls verlassen. Mit dieser Deutung ist es in bester Übereinstimmung, daß bei Kalkspat die Bedingung (175) nicht erfüllt ist.³⁾ Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß das geschilderte eigenartige Verhalten des Kalkspats in einer Unsymmetrie der Randbedingungen seinen Grund hat. Die unsymmetrischen Randbedingungen müssen zur Folge haben, daß im stationären Zustand das Innere des Kristalls eine positive Überschußladung annimmt. Es muß einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben, wie die Grenzbedingungen zu formulieren sind, um den Tatsachen Rechnung zu tragen; es sei nur noch erwähnt, daß möglicherweise die Unsymmetrie der Polarisation im Kalkspat mehr auf die Unsymmetrie der Randbedingungen, als auf eine Verschiedenheit des Quotienten k/D zurückzuführen ist.

c) Strom-Spannungs-Charakteristik

Unsere Formeln geben auch über die Abhängigkeit des Aufladestroms von der Spannung in jedem Augenblick Aus-

1) Die Dicke der Steinsalzplatte ist nicht angegeben.

2) A. Joffé, Ann. d. Phys. 72. S. 473 ff. 1923; A. Joffé, D. Rojanski u. K. Sinelnikov, Ztschr. f. Phys. 66. S. 155 ff. 1930.

3) Man vgl. II. S. 264, Fußnote 2.

kunft. Sehen wir wieder von dem überlagerten Reststrom ab und beschränken uns zunächst auf den Fall kleiner v , so wissen wir aus (112), daß in diesem Falle die Kurve, die $R = \frac{I_+}{I_+^0}$ darstellt, vom Parameter v und damit vom angelegten Potential V unabhängig wird (man vgl. auch Fig. 3). Da nun I_+^0 nach (95) proportional V ist, gilt also für $v \rightarrow 0$

$$(188) \quad I_+ = \text{const} \cdot V \cdot f(t).$$

wo $f(t)$ eine Funktion ist, die von t , aber nicht mehr von V abhängt. Dasselbe gilt für I_- und daher auch für den Gesamtstrom I , und den Entladestrom \bar{I} .

Damit haben wir die bekannte schon von Kohlrausch und Curie empirisch aufgestellte Beziehung gewonnen, derzufolge für jeden Zeitpunkt nach Anlegen oder Abschalten des Feldes das Ohmsche Gesetz gelten soll.¹⁾ In unserer Theorie erweist sich diese Beziehung, ebenso wie das Superpositionsprinzip, als Grenzgesetz für kleine Werte des Parameters v , wie sie ja auch keineswegs allgemein bestätigt wird.

Darüber hinausgehend zeigt die Darstellung (94), daß für hinreichend kleine Werte von T das Ohmsche Gesetz auch bei beliebigen Werten von v erfüllt ist; denn solange T so klein ist, daß man mit den beiden ersten Gliedern auskommt, bleibt die eckige Klammer unabhängig von v . Bis zu welchen Werten von T , und damit von t , das zutrifft, hängt von der Größe von v ab: je kleiner v , desto länger gilt das Ohmsche Gesetz.

Die Folgerung der Theorie, daß für die erste Zeit nach Anlegen der Spannung der Strom proportional der Spannung wächst, wird durch Messungen von Joffé²⁾ an Quarz und Kalkspat weitgehend bestätigt, und zwar für Zeiten zwischen etwa 2" und 2' 15". Auch für sehr kurze Zeiten ist derselbe Tatbestand neuerdings von Salessky³⁾ an Gips und Steinsalz, und von Goldhammer⁴⁾ für die „Einsatzwerte“ bei NaCl-Kristallen festgestellt worden.

Für beliebige Werte von t und v gilt aber das Ohmsche Gesetz nicht mehr. Schon die Fig. 3 läßt erkennen, daß der Stromabfall um so schneller erfolgt, je höher die angelegte Spannung ist; daher wird mit zunehmendem t der Strom

1) E. v. Schweidler, *Ann. d. Phys.* **24**. S. 711. 1907. Man vgl. S. 716.

2) A. Joffé, *Ann. d. Phys.* **72**. S. 464 ff. 1923.

3) N. A. Salessky, *Ztschr. f. Phys.* **52**. S. 695. 1929.

4) A. D. Goldhammer, *Ztschr. f. Phys.* **57**. S. 173. 1929.

immer mehr hinter der Proportionalität mit V zurückbleiben. In Fig. 7 ist die Größe Rv , die dem Absolutwert des Stroms I_+ proportional ist ($Rv = \frac{I_+ l}{CD}$), als Funktion von v für verschiedene Werte von T gezeichnet. Wenn die Ionenkonstanten

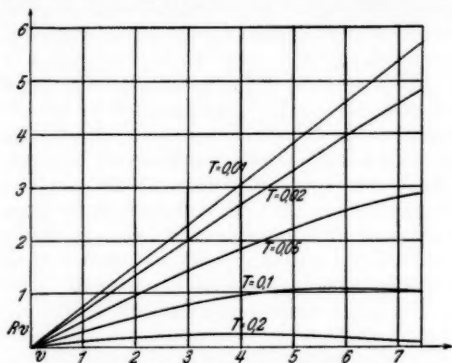


Fig. 7. Stromspannungscharakteristiken für verschiedene Zeitpunkte nach Anlegen der Spannung

für beide Ionensorten gleich sind, gilt der gleiche Verlauf für den Gesamtstrom. Die Kurven täuschen bei nicht zu kleinen Werten von T Sättigungscharakter vor, obgleich die Erscheinung natürlich nichts mit einer eigentlichen Sättigung zu tun hat; das zeigt sich am deutlichsten daran, daß für noch größere Werte von T die Kurven sogar durch ein Maximum gehen.

Wir möchten annehmen, daß durch diese theoretischen Folgerungen Versuche von Schaposchnikoff an Quarz, von denen Joffé berichtet¹⁾, ihre Deutung finden. Die dort mitgeteilte Fig. 12 ergibt genau den gleichen Verlauf, wie der Anfangsteil unserer theoretischen Kurven. Es scheint sich also auch bei Quarz nicht um einen echten Sättigungsstrom zu handeln. Wäre das Feld stark genug, um alle sich bildenden Ionen aus dem Feld zu entfernen, bevor sie rekombinieren, so könnte auch ein anfänglicher Überschuß nicht zu einem Ohmschen Strom Anlaß geben, und es könnte auch nicht der scheinbare Sättigungswert mit der Zeit abnehmen, wie es die Versuche zeigen.

Der Reststrom sollte nach den Ergebnissen des § 4 für hinreichend niedrige Potentiale dem Ohmschen Gesetz ge-

1) A. Joffé, Ann. d. Phys. 72, S. 461. 1923; man vgl. S. 487, Fig. 12.

hochen und dann allmählich in Sättigung übergehen. Ersteres dürfte allgemein zutreffen; besonders beweisend erscheinen uns die Fälle, in denen die Ionen zweiter Art durch äußere Bestrahlung erzeugt werden, weil solche Versuche zeigen, daß trotz des Bestehens von Polarisationschichten *anderer Herkunft* das Ohmsche Gesetz in erheblichen Grenzen Gültigkeit hat. Wir erwähnen nur einige neuere Messungen; nach Nasledow und Scharawsky¹⁾ gilt das Ohmsche Gesetz für Ceresin unter der Wirkung von Röntgenstrahlen bis zu Feldern von 3200 Volt/cm, nach Tutschkewitsch²⁾ für Paraffin mit Röntgenstrahlen bis 12000 Volt/cm und nach Messungen des Verf.³⁾ für Glimmer bei α -Bestrahlung bis zu 10^5 Volt/cm.

Die einzigen dem Verf. bekannten Messungen, bei denen der Reststrom in einem festen Dielektrikum Annäherung an Sättigung zeigt, sind die Beobachtungen von Bialobjewski⁴⁾ an dünnen Paraffinschichten unter der Wirkung von Radiumstrahlen; das Auftreten von Sättigung beim lichtelektrischen Primärstrom⁵⁾ kann nicht herangezogen werden, weil es sich um ein Elektronenphänomen handelt, auf das unsere Gleichungen nicht angewandt werden können.

Dagegen ist in zahlreichen Fällen für sehr hohe Feldwerte festgestellt worden, daß der Reststrom stärker anwächst als dem Ohmschen Gesetz entspricht.⁶⁾ Diese, in den letzten Jahren viel diskutierte Erscheinung, liegt außerhalb des Rahmens unserer Theorie. Zum mindesten so lange die Rechnungen unseres § 4 eine geeignete Approximation darstellen — d. h. im wesentlichen, solange λ in (132) eine kleine Zahl ist — kann die Leitfähigkeit nicht mit dem Potential wachsen. Es muß also dann irgendeine neue Annahme gemacht werden,

1) D. Nasledow u. P. Scharawsky, *Ann. d. Phys.* [5] **3**, S. 63. 1929.

2) W. M. Tutschkewitsch, *Ann. d. Phys.* [5] **6**, S. 622. 1930.

3) G. Jaffé, *Phys. Ztschr.* **33**, S. 393. 1932.

4) T. Bialobjewski, *Le Radium* **7**, S. 48. 1910. Allerdings hat auch Roos (*Ztschr. f. Phys.* **36**, S. 18. 1926) an Paraffin, Hartgummi und Bernstein unter der Wirkung von Röntgenstrahlen scheinbar Sättigung beobachtet, aber wir müssen der Kritik von Nasledow u. Scharawsky (a. a. O., S. 65), daß Sättigung in festen Isolatoren bei so niedrigen Spannungen (35, 50 und 35 Volt bei einer Schichtdicke von 0,5 cm) sehr unwahrscheinlich ist, zustimmen.

5) B. Gudden u. R. Pohl, *Ztschr. f. Phys.* **6**, S. 248. 1921; die weitere Literatur vergleiche man bei W. Flechsig, *Phys. Ztschr.* **32**, S. 843. 1921.

6) H. H. Poole, *Phil. Mag.* **32**, S. 112. 1916; **34**, S. 195. 1917; **42**, S. 488. 1921. H. Schiller, *Ann. d. Phys.* **81**, S. 32. 1926; **83**, S. 137. 1927. F. Quittner, *Ztschr. f. Phys.* **56**, S. 597. 1929. B. Hochberg u. V. Joffé, *Ztschr. f. Phys.* **66**, S. 172. 1930. O. Beran u. F. Quittner, *Ztschr. f. Phys.* **64**, S. 760. 1930; daselbst weitere Literatur.

die nicht in unseren Grundgleichungen enthalten ist. Wir lassen es dahingestellt, ob die Randbedingungen zu modifizieren sind, etwa in der Weise, daß mit wachsendem Potential die Ionen erster Art in steigendem Maße an der Stromleitung teilnehmen, oder ob eine Erzeugung neuer Leitungsträger durch das Feld selbst anzunehmen ist; in beiden Fällen dürften die Inhomogenitäten wirklicher Substanzen eine bedeutsame Rolle spielen.

Was die Abhängigkeit des Stromes von der Dicke der dielektrischen Schicht betrifft, so gilt nach unseren Formeln nur für die Einsatzwerte I_0 die umgekehrte Proportionalität mit l ; schon für kleine Werte von t beginnen Abweichungen sich auszubilden, weil in unserer Formel (94) schon das erste Korrektionsglied proportional $T^{1/2}$ und damit proportional l^{-1} ist. Nach Joffé¹⁾ wird die umgekehrte Proportionalität des Stromes mit der Dicke der Schicht „in vielen Fällen“ bestätigt; es handelt sich dabei wohl auch um Werte bei kleinem t , obgleich es nicht ausdrücklich gesagt ist.

d) Polarisationsspannung. Polarisationskapazität.

Diese beiden Begriffe werden hauptsächlich von Joffé und seinen Schülern bei der Darstellung ihrer experimentellen Ergebnisse weitgehend verwendet. Joffé geht dabei von der Vorstellung aus, daß die durch den Kristall wandernde Ladung sich in einem ganz bestimmten Abstand von der Elektrode ansammelt, wodurch ein Kondensator von bestimmter Kapazität C entsteht, an dem die Polarisationsspannung P liegt. Macht man weiter die idealisierende Annahme, daß der Widerstand des Kondensators unendlich ist und der Widerstand des übrigen Teils des Kristalls unverändert bleibt, so berechnet sich die Polarisationsspannung in einem gegebenen Zeitpunkt aus der Beziehung

$$(189) \quad P = V \frac{J_0 - J}{J_0},$$

wenn J_0 der Anfangsstrom und J der Strom in dem betreffenden Zeitpunkt ist.²⁾ Die Polarisationskapazität ergibt

1) A. Joffé, a. a. O., S. 467. Man vgl. auch: J. Curie, Ann. de Chim. et de Phys. (6) 18. S. 204. 1889 u. S. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. of Lond. A. 92. S. 42. 1915.

2) Wir beziehen uns auf die Darstellung bei A. Joffé, D. Rojansky u. K. Sinelnikov, Ztschr. f. Phys. 66. S. 143. 1930. Eine etwas abweichende Definition der Polarisationsspannung gibt S. W. Richardson (Proc. Roy. Soc. Lond. A. 92. S. 101. 1915), doch kommt auch ihr im Sinne unserer Theorie nur eine approximative Bedeutung zu.

sich dann als Verhältnis der gesamten durchgegangenen Elektrizitätsmenge Q zu der erzeugten Polarisationsspannung

$$(190) \quad C = \frac{Q}{P} = \frac{1}{P} \int_0^t J dt.$$

Nun stellen die genannten Annahmen bestenfalls eine ziemlich grobe Approximation dar; sind die Ladungen räumlich verteilt, so verlieren die Begriffe Polarisationsspannung und Polarisationspotential ihre einfach anschauliche Bedeutung; man kann aber dann die entstehende Ladungsverteilung durch einen äquivalenten Kondensator ersetzt denken. Ist insbesondere die Ladung exponentiell verteilt, etwa proportional

$e^{-\frac{y}{d}}$, wo y der Abstand von der Elektrode ist, so haben schon Joffé, Rojansky und Sinelnikov darauf hingewiesen, daß d gleich der Dicke des äquivalenten Kondensators ist.¹⁾ Die Diskussion, die wir oben (S. 62ff.) an die Größe d angeknüpft haben, kann also auch auf die Polarisationskapazität bezogen werden.

In unserer Theorie besteht kein zwingender Grund, die Begriffe der Polarisationsspannung und Polarisationskapazität einzuführen. Nach den Grundannahmen unserer Rechnung müssen alle beobachtbaren Erscheinungen durch die Zahl und Eigenschaften der vorhandenen Ionensorten beschrieben werden, insbesondere muß die Bildung von Polarisationssschichten ohne Annahme einer besonderen Kapazitätsgröße ihre Deutung finden. Das leistet unsere Theorie auch; von den beiden Begriffen war bisher nirgends die Rede, und die Formeln, die wir für d , d. h. also die „Dicke des äquivalenten Kondensators“, aufgestellt haben, zeigen deutlich, daß die Polarisationskapazität keineswegs als eine Konstante des Kristalls aufgefaßt zu werden braucht.

Nun hindert aber nichts, die Begriffe Polarisationsspannung und Polarisationskapazität durch die Gl. (189) und (190) zu definieren. Sie behalten dann einen Sinn, auch wenn die ursprünglich zu ihrer Ableitung benutzten Vorstellungen nicht mehr zutreffen, und so sind diese Gleichungen auch schon wiederholt verstanden worden. Da nach unseren Formeln der Strom J als Funktion der Zeit berechenbar ist, können also auch P und C explizit angegeben werden.

Sind nur Ionen erster Art vorhanden, so sinkt der Strom auf Null ab — und zwar gilt das nicht nur in erster Näherung,

1) A. Joffé, D. Rojansky u. K. Sinelnikov, a. a. O., S. 149.

sondern streng —, die Polarisationsspannung erreicht also dann den Wert der angelegten Spannung. Da die Randbedingungen der Ionen erster Art der Grund für das Verschwinden des stationären Stromes sind, kommen also nach unserer Theorie die zum Teil enormen Polarisationen, die in Kristallen beobachtet werden, dadurch zustande, daß die Ionen ihre Ladung an den Elektroden nicht abgeben.

Für den Fall, daß Ionen erster und zweiter Art vorhanden sind, erhalten wir für den stationären Fall in der von uns durchgeführten ersten Näherung

$$(191) \quad P = V \left(1 - \frac{i_0}{I_0 + i_0} \right).$$

Dabei ist der Reststrom i_0 durch (155) oder (157) gegeben, und der Anfangswert I_0 [man vgl. (95)] durch

$$(192) \quad I_0 = \frac{V}{l} (k_1 p_1 + k_1' n_1),$$

wenn wir jetzt unter p_1 und n_1 die Ausgangskonzentrationen der Ionen erster Art verstehen. Ist der reduzierte Plattenabstand groß, so kann man nach den Ausführungen auf II. S. 258 und Formel (157) mit brauchbarer Näherung setzen

$$(193) \quad i_0 = \frac{V}{l} (k_2 p_2 + k_2' n_2).$$

Die Polarisationsspannung hängt also dann nur noch von den Zahlen und Beweglichkeiten der verschiedenen Ionensorten ab.¹⁾ Wir wollen weiter annehmen

$$k_1 = k_1', \quad p_1 = n_1, \quad k_2 = k_2', \quad p_2 = n_2,$$

dann wird

$$(194) \quad P = V \left(1 - \frac{k_2 p_2}{k_1 p_1 + k_2 p_2} \right);$$

setzt man endlich noch voraus, daß k_1 und k_2 von gleicher Größenordnung sind, so hängt das Polarisationspotential also wesentlich nur vom Verhältnis p_1/p_2 (sonst vom Verhältnis $k_1 p_1/k_2 p_2$) ab.

Die Temperaturabhängigkeit der Konzentration p_1 und p_2 kann sehr verschieden sein. Ist etwa p_1 auf eine Beimengung zurückzuführen, die schon bei gewöhnlichen Temperaturen nahezu vollständig dissoziiert ist, so kann p_1 mit der Temperatur nicht mehr nennenswert wachsen; ist dagegen p_2 einer thermischen Dissoziation des Mediums selbst zuzuschreiben,

1) Im allgemeinen Fall gehen noch die Parameter δ und V' ein, weil von diesen die Feldverteilung abhängt.

so wird es die bekannte starke Zunahme mit der Temperatur zeigen, und die Polarisationsspannung wird mit steigender Temperatur auf Null absinken. Solche Verhältnisse scheinen bei NaNO_3 vorzuliegen, dessen Polarisierung in der Gegend von 150 bis 190°C ganz verschwindet¹⁾; wir haben in der Tat schon oben gesehen, daß bei dieser Substanz die Wiedervereinigung der Ionen erster Art keine Rolle zu spielen scheint.

Zum Schluß ist noch eine allgemeine Bemerkung am Platz. Wir haben bisher die Ionen erster und zweiter Art durch die verschiedenen Grenzbedingungen gekennzeichnet. Im allgemeinen wird es sich dabei wohl auch um Ionen handeln, die chemisch verschieden sind, wie schon daraus hervorgeht, daß die Ausbildung der Polarisierungsschichten — zum mindesten größtenteils — auf die Anwesenheit verunreinigender Beimengungen zurückgeht. Es sind aber auch Fälle denkbar, in denen die Ionen erster und zweiter Art chemisch dieselben sind, und ihre Trennung in zwei Gruppen, die sich an den Elektroden verschieden verhalten, bedeutet dann nur formal, daß nicht alle Ionen zur Abscheidung gelangen.

Wie wir schon in der Einleitung hervorgehoben haben, und wie sich aus der Diskussion der empirischen Daten an verschiedenen Stellen ergeben hat, werden die Grenzbedingungen der Ionen erster Art niemals völlig streng gelten, sondern die Verhältnisse werden so liegen, daß die Abscheidung der Ionen mehr oder weniger Zeit erfordert. Wenn man nun die Ionen phänomenologisch in zwei Gruppen „erster und zweiter Art“ teilt, deren Konzentrationen in einem konstanten Verhältnis stehen, so kann man das als einen provisorischen Ausdruck der Tatsache auffassen, daß es sich um lauter gleiche Ionen handelt, die sich mit einer endlichen Geschwindigkeit entladen. Auch unter diesem Gesichtspunkt wird man erwarten müssen, daß die Polarisationsspannung von den Umständen (d. h. also der äußeren Spannung und der Temperatur) abhängen und insbesondere mit steigender Temperatur abnehmen wird, weil sicherlich auch die Geschwindigkeit der Ladungsabgabe an den Elektroden mit der Temperatur wachsen muß. Daraus ergibt sich nochmals die Wichtigkeit der Vorgänge an den Elektroden für die Deutung der

1) B. Hochberg u. V. Joffé, I. Auch in Steinsalz tritt nur unter 270°C Polarisierung auf. A. D. Goldhammer, Ztschr. f. Phys. 57. S. 173. 1929; B. Hochberg u. A. Walther, Ztschr. f. Phys. 64. S. 392. 1930; C. Beran u. F. Quittner, Ztschr. f. Phys. 64. S. 760. 1930.

Ersch
zweite
Richt

I
bares
Art“,
bedin
Grenz

I
gung
Wand
Einsc
und (
Felde
[(40)
werde

I
wickl
rung
zwei
der „
(Teil
lösung
Gl. (9)
Näher

F
im S
wickel
Aufga
die B
Diese
für s
starke

I
wonne
a
troden
der E

Erscheinungen; die Unterscheidung von Ionen erster und zweiter Art bedeutet nur einen ersten Versuch in dieser Richtung.

Zusammenfassung

Es wird die Vorstellung zugrundegelegt, daß ein polarisierbares Medium zwei Sorten von Ionen enthält: „Ionen erster Art“, die das Dielektrikum nicht verlassen können [Grenzbedingung (4)] und „Ionen zweiter Art“ mit den gewöhnlichen Grenzbedingungen (128).

I. Es gibt nur Ionen erster Art

Im § 1 wird das stationäre Problem unter Berücksichtigung von Ionenbildung, Wiedervereinigung, Diffusion und Wanderung im Felde ohne jede Vernachlässigung außer der Einschränkung (6) behandelt. Die Gl. (31) und (37) [bzw. (31') und (37')] geben die stationäre Verteilung der Ionen und des Feldes an. Näherungsformeln für große Elektrodenabstände [(40) bis (42)] und kleine Elektrodenabstände [(40') bis (42')] werden angegeben.

Das nichtstationäre Problem wird im § 2 durch Entwicklung nach Potenzen von $q^{1/2}$ linearisiert. Die erste Näherung [(44) bis (46)] wird vollständig gelöst, und zwar nach zwei Methoden, erstens nach dem Verfahren, das der Methode der „Wärmepole“ in der Theorie der Wärmeleitung entspricht (Teil I, S. 232—237), zweitens nach der Methode der Eigenlösungen (Teil II, S. 273—275). Der Aufladestrom wird durch Gl. (93) und (111), der Entladestrom durch Gl. (117) gegeben. Näherungsformeln werden aufgestellt.

II. Es gibt Ionen erster und zweiter Art

Für diesen Fall wird die Lösung des stationären Problems im § 3 nach Potenzen eines Parameters λ [Formel (132)] entwickelt. In erster Näherung zerfällt das Problem in zwei Aufgaben: die Berechnung der Feldverteilung gemäß § 1 und die Berechnung des Stromes bei vorgegebener Feldverteilung. Diese letztere Aufgabe wird im § 4 durchgeführt, und zwar für schwache Felder [Ohmsche Leitfähigkeit (157)] und für starke Felder [Sättigungsstrom (167)].

Der letzte Paragraph enthält den Vergleich der gewonnenen Formeln mit der Erfahrung.

a) *Feldverteilung.* Für hinreichend große Werte des Elektrodenabstandes ist die Feldverteilung in der Nachbarschaft der Elektroden exponentiell, was in Übereinstimmung mit der

Erfahrung ist. Es werden zwei Formeln für die Dicke der Polarisationschichten herangezogen, die unter verschiedenen Bedingungen gelten [(171) und (173)]; eine dieser Formeln ist in Übereinstimmung mit den Meßergebnissen von Joffé, Rojansky und Sinelnikov.

b) *Zeitliche Vorgänge.* Das Stromintegral des Ladungsstroms muß entgegengesetzt gleich dem Stromintegral des Entladungsstroms sein [Formel (175)]. Das Superpositionsprinzip erweist sich als Grenzesetz für kleine Werte des Parameters

$$v = \frac{kV}{D}.$$

Messungen von Hochberg und V. Joffé an NaNO_3 lassen sich quantitativ darstellen, so daß die Ionenkonstanten bestimmt werden können. Aus den Messungen des Entladungsstroms von Hochberg und V. Joffé, sowie von Richardson werden Diffusionskoeffizienten bestimmt. Eine Besonderheit bei Kalkspat wird auf die Randbedingungen zurückgeführt.

c) *Stromspannungscharakteristik.* Für kleine Werte von v und beliebige Werte von t , sowie für beliebige Werte von v bei hinreichend kleinen Werten von t gilt das Ohmsche Gesetz in guter Übereinstimmung mit zahlreichen Messungen. Ist v nicht klein, so beginnen mit zunehmendem t Abweichungen vom Ohmschen Gesetz, die Sättigung vortäuschen können; Versuche von Schaposchnikov an Quarz werden so gedeutet. Der Reststrom soll Sättigungscharakter zeigen; die Poolesche Zunahme der Leitfähigkeit bei sehr hohen Feldwerten liegt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Theorie.

d) *Polarisationsspannung. Polarisationskapazität.* Diese Begriffe treten in der vorliegenden Theorie nicht auf und beruhen auf Vorstellungen approximativen Charakters. Sie lassen sich a posteriori definieren und können durch die Ionenkonstanten ausgedrückt werden. Ihre Abhängigkeit von den Parametern wird diskutiert.

Gießen, Institut für theoretische Physik, Oktober 1932.

(Eingegangen 21. Oktober 1932)

Zur Bremsung rasch bewegter Teilchen beim Durchgang durch Materie

Von F. Bloch

(Mit 1 Figur)

§ 1. Einleitung

Die Theorie der Bremsung rasch bewegter Punktladungen, d. h. die Antwort auf die Frage, wieviel Energie sie an die Atome der bremsenden Substanz übertragen, ist nach der klassischen Theorie von Bohr¹⁾ gegeben worden. Unter der Annahme, daß sich an jedem Atom ein Elektron befindet, das elastisch an die Ruhelage gebunden ist, findet man für die mittlere Energie ΔT , die längs der Wegstrecke Δz an die Atome abgegeben wird,

$$(1) \quad \Delta T = \frac{4 \pi e^2 E^2}{m_0 v^3} N \Delta z \lg \frac{k m_0 v^3}{2 \pi v e E},$$

solange die Geschwindigkeit v des bewegten Teilchens klein ist gegen die Lichtgeschwindigkeit c . Ist dagegen v vergleichbar mit c , so wird

$$(2) \quad \Delta T = \frac{4 \pi e^2 E^2}{m_0 v^2} N \Delta z \left[\lg \frac{k m_0 v^3}{2 \pi v e E} - \frac{1}{2} \lg \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{2 c^2} \right].$$

Dabei ist:

$$(3) \quad \begin{cases} e = \text{Ladung des Elektrons,} \\ E = \text{Ladung des stoßenden Teilchens,} \\ m_0 = \text{Ruhmasse des Elektrons,} \\ v = \text{Eigenfrequenz des Elektrons im Atom,} \\ N = \text{Zahl der Atome pro Volumeinheit,} \\ k = 1,123. \end{cases}$$

Die Formeln (1) und (2) gelten nach Bohr, solange man annimmt, daß die Bahn des fliegenden Teilchens während des Stoßes mit einem Atom als geradlinig betrachtet werden darf und daß seine Geschwindigkeit so groß ist, daß

$$v \gg \sqrt{\frac{3 v e E}{m_0}}.$$

Man erhält (1) und (2), indem man zunächst für einen bestimmten Minimalabstand b der Bahn des Teilchens von der ursprünglichen Gleichgewichtslage des Elektrons die an das

1) N. Bohr, Phil. Mag. **25**. S. 1913; **30**. S. 581. 1916.

Atom übertragene Energie berechnet und dann über alle Werte von $b = 0$ bis $b = \infty$ mittelt.

Das Problem der Bremsung, zunächst im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik, ist zuerst von Gaunt¹⁾ neu aufgerollt worden, indem er die in der Bohrschen Rechnung auftretende Beschreibung des Atoms durch einen klassischen Oszillator fallen ließ und das Atom als quantenmechanisches System behandelt. Gaunt berechnet die an das Atom übertragene Energie nur für den Fall, daß der Abstand b der Bahn des Teilchens vom Atom hinreichend groß ist, und glaubt, die Divergenz, die er durch Extrapolation des für große Werte von b erhaltenen Wertes auf kleine b erhält, allgemein so beheben zu müssen, daß er als untere Grenze für b den klassischen Minimalabstand eE/m_0v^2 des Teilchens vom Atomelektron setzt. Auf diese Weise erhält er eine im wesentlichen mit der Bohrschen Formel (1) übereinstimmende Bremsformel. Sie ergibt sich aus (1), wenn man die dort auftretende Frequenz ν durch eine Frequenz der Größenordnung

$$\nu = \frac{1}{h} \text{ Ionisierungsarbeit}$$

ersetzt. Gaunt gibt keine Begründung für seine klassische Rechnungsweise bei kleinen Stoßabständen b , und wir werden auch später sehen, daß sie sich nur in einem gewissen Grenzfall rechtfertigen läßt, während unter Umständen die strenge quantenmechanische Betrachtung wesentliche Abweichungen vom klassischen Resultat ergibt.

Ein im Grenzfall hoher Geschwindigkeiten konsequentes quantenmechanisches Näherungsverfahren²⁾ führt Bethe³⁾ auf die von der klassischen Formel (1) wesentlich verschiedene Bremsformel

$$(4) \quad \Delta T = \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^4} N \Delta z \sum_n f_n \lg \frac{(2) m_0 v^2}{h \nu} \cdot 4)$$

Die \sum_n erstreckt sich hier über alle Zustände des Atoms; ν_n ist hier die der Kombination des Zustandes n mit dem Grund-

1) J. A. Gaunt, Proc. Cambr. Phil. Soc. 23. S. 732. 1927.

2) Auf die strenge Formulierung seiner Gültigkeit werden wir im folgenden ausführlich zu sprechen kommen.

3) H. Bethe, Ann d. Phys. [5] 5. S. 325. 1930.

4) Wir schreiben hier (2), um anzudeuten, daß der Faktor 2 unter dem Logarithmus nur dann zu stehen hat, wenn die Ablenkung des Teilchens während des Zusammenstoßes mit dem Atom vernachlässigt werden darf. Bei α -Teilchen ist dies ohne weiteres der Fall; bei Elektronen steht wegen des sog. „straggling“-Effektes an Stelle von (2) ein komplizierterer, die Dicke der durchlaufenen Schicht enthaltender, Faktor.

zustand zugehörige Übergangsfrequenz, f_n die entsprechende Oszillatorstärke

$$f_n = \frac{4\pi m_0 v_n}{h} |x_{0n}|^2.$$

Im Fall des harmonischen Oszillators mit der Eigenfrequenz ν geht (4) über in

$$\Delta T = \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^2} N \Delta z \lg \frac{(2) m_0 v^2}{h \nu},$$

was sich von (1) in charakteristischer Weise durch einen Faktor $\frac{4\pi e E}{h h \nu}$ unter dem Logarithmus unterscheidet.

Die Bethesche Rechnung stellt wesentlich die erste Näherung eines Lösungsverfahrens dar, in welchem nach Potenzen der Ladung E des stoßenden Teilchens entwickelt wird, und es ist daher von Anfang an klar, daß in dieser Näherung die Ladung E in der Formel für die übertragene Energie nur als Faktor auftreten kann, dagegen nicht etwa nach Art der klassischen Formel (1) unter dem Logarithmus.

Indessen ist ein solches Näherungsverfahren nicht unbedenklich. Für diejenigen Stoßprozesse, bei denen die Energie des Elektrons nach dem Stoß groß ist gegen seine Bindungsenergie, kann man nämlich auch nach der Betheschen Theorie das Elektron als frei betrachten, und in diesem Falle ist das Bethesche Verfahren gleichbedeutend mit der Anwendung der Bornschen Näherungsmethode¹⁾ zur Behandlung von Stoßproblemen.

Bethe gibt als Kriterium für die Anwendbarkeit der Bornschen Methode an, daß der Entwicklungsparameter $eE/h\nu$ klein gegen eins sei. Nun ist aber durch die Untersuchungen von Møller²⁾ und Distel³⁾ bekannt, daß im Falle strenger Coulombscher Wechselwirkung zweier freier Teilchen die Bornsche Methode in erster Näherung zwar das richtige, auch nach der Gordonschen strengen Rechnung⁴⁾ folgende Resultat liefert, in zweiter Näherung aber unabhängig vom Wert $eE/h\nu$ bereits divergiert. Das bedeutet freilich nicht, daß die Bethesche Rechnung etwa in zweiter Näherung divergieren würde, da für kleine Impulsübertragungen an das Atomelektron diese nicht mehr als frei betrachtet werden darf, sondern seine Bindung an den Atomkern wesentlich wird; vielmehr würden infolge dieses Umstandes bei hinreichend

1) M. Born, *Ztschr. f. Phys.* **37**. S. 863. 1926; **38**. S. 803. 1926.

2) Chr. Møller, *Ztschr. f. Phys.* **66**. S. 513. 1930.

3) F. Distel, *Ztschr. f. Phys.* **74**. S. 785. 1932.

4) W. Gordon, *Ztschr. f. Phys.* **48**. S. 180. 1928.

kleinem $eE/h\nu$ die höheren Näherungen tatsächlich beliebig klein gegenüber der ersten. Dagegen würde bei vorgegebenem, wenn auch noch so kleinem $eE/h\nu$ der Einfluß der höheren Näherungen mit abnehmender Bindungsenergie des Elektrons an das Atom immer größer, so daß in diesem Falle die Bethesche Rechnung versagen würde.¹⁾

Wir hielten es daher nicht für überflüssig, einen anderen Weg zur Lösung des Problems einzuschlagen.²⁾

Die Annahme, die der folgenden Rechnung zugrunde liegt, ist die, daß die Impulsänderung des stoßenden Teilchens während des Stoßes stets klein sei gegen seinen ursprünglichen Impuls. Diese Annahme trifft z. B. für den Stoß eines α -Teilchens mit den Atomelektronen natürlich stets zu. Für den Stoß rasch bewegter Elektronen verbietet sie allerdings die Behandlung derjenigen Stöße, bei denen das stoßende Elektron eine große Winkelablenkung erfährt, doch spielen diese wegen ihrer relativen Seltenheit für die Bremsung eine untergeordnete Rolle. Ferner wird hier sowohl der Austausch des stoßenden Teilchens mit den Elektronen des Atoms, wie sein Spin vernachlässigt. Beides ist wiederum für α -Teilchen stets gestattet, für hinreichend schnell bewegte Elektronen dann, wenn man von den großen Winkelablenkungen absieht.

Im nichtrelativistischen Fall ist von Mott³⁾ gezeigt worden, daß sich unter der obigen Annahme geringer Impulsübertragung an das stoßende Teilchen, dessen Wirkung auf das Atom wie in der klassischen Theorie durch die eines geradlinig und gleichförmig bewegten Coulombschen Kraftzentrums beschreiben läßt. Wir benutzen im folgenden wesentlich dieses Resultat und ziehen die daraus folgende Behandlungsweise des Problems (wegen ihrer größeren Analogie zur klassischen Betrachtung) der Betheschen Rechnung im Impulsraum vor, obwohl in einer *strengen* Theorie (also nicht in der Betheschen Näherung) die beiden Behandlungsweisen nach Mott äquivalent sind.

1) Man überlegt sich an Hand der Møller-Distelschen Resultate leicht, daß die zweite Näherung gegenüber der ersten in der Bremsformel einen relativen Anteil der Größenordnung $\frac{eE}{h\nu} \lg \frac{mv^2}{h\nu}$ ergeben würde, wo $h\nu$ von der Größenordnung der Ionisierungsarbeit des Atoms ist.

2) Die Frage nach der Gültigkeit der klassischen, bzw. der Betheschen Bremsformel führte mit Niels Bohr zu interessanten Diskussionen, die mich zu der vorliegenden Arbeit veranlaßt haben. Prof. Bohr wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit die prinzipiellen Fragen der Stoßprobleme näher beleuchten.

3) N. F. Mott, Proc. Cambr. Phil. Soc. 27. S. 553. 1931.

Wir machen im folgendem außerdem einzig die Annahme, daß die mittlere Geschwindigkeit des Elektrons im Atom hinreichend klein sei gegen die Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens. Man erhält dann einen geschlossenen Ausdruck für die Bremsung, der für sehr große, bzw. für sehr kleine Werte von eE/hv die klassische, bzw. die Bethesche Bremsformel als Grenzfälle enthält¹⁾ und als deren Verallgemeinerung bezeichnet werden darf.

Im relativistischen Falle steht bekanntlich eine endgültige quantentheoretische Formulierung der Wechselwirkung zweier Teilchen noch aus, die der Forderung des Relativitätsprinzips genügt. Møller²⁾ und Rosenfeld³⁾ konnten aber zeigen, daß man unter Ausschließung der Strahlungskräfte eine befriedigende quantentheoretische Beschreibung der Retardierung geben kann, solange man sich auf die in den Ladungen der beiden Teilchen linearen Glieder beschränkt. Der Ansatz wurde von Møller⁴⁾ und Bethe⁵⁾ zur Behandlung des Problems der Bremsung verwendet, was als eine vollkommen relativistische Verallgemeinerung der früheren unrelativistischen Arbeit von Bethe betrachtet werden. Dies liefert auch eine Formel, die in derselben Weise von (2) abweicht, wie die Bethesche Formel (4) von (1). Abgesehen davon, daß es auch hier, wie im unrelativistischen Fall, fraglich erscheint, ob eine solche Näherung für Stoßprobleme statthaft ist, wird man annehmen dürfen, daß auch in einer strengen relativistischen Theorie, solange man Strahlungswirkungen und Impulsänderung des stoßenden Teilchens vernachlässigt, dessen Wirkung sich durch die retardierten Potentiale einer gleichförmig bewegten Punktladung beschreiben läßt.

Es erschien uns interessant, zu zeigen, daß diese Annahme zu einer Bremsformel führt, die von den bekannten Schwierigkeiten der relativistischen Quantenmechanik frei ist, obschon bei ihr nicht vorausgesetzt wird, daß die Wechselwirkung zwischen stoßendem Teilchen und Elektron schwach sei. Sie enthält, wie im nichtrelativistischen Fall, die Bohrsche klassische Formel (2) und die Bethe-Møllersche Formel als Grenzfälle.

1) Letztere infolge einer Besonderheit des Coulombschen Kraftgesetzes, die in der Betheschen und Bornschen Näherungsmethode nicht zum Ausdruck kommen kann.

2) Chr. Møller, Ztschr. f. Phys. **70**. S. 786. 1931.

3) L. Rosenfeld, Ztschr. f. Phys. **73**. S. 253. 1932.

4) Chr. Møller, Ann. d. Phys. [5] **14**. S. 531. 1932.

5) H. Bethe, Ztschr. f. Phys. **76**. S. 293. 1932.

§ 2. Unrelativistische Bremsung

Wir betrachten ein Teilchen der Ladung E , das sich mit der Geschwindigkeit v geradlinig und gleichförmig in der z -Richtung bewegt. Seine Wirkung auf den Atomkern sei zu vernachlässigen, so daß wir uns diesen als fest im Koordinatenursprung denken können. Zur Vereinfachung wollen wir ferner annehmen, daß wir pro Atom nur ein Elektron hätten¹⁾ und die Koordinaten des betrachteten Elektrons mit x, y, z bezeichnen. Das Teilchen möge zur Zeit $t = 0$ die Koordinaten $X = b, Y = 0, Z = Z_0 \gg b$ haben. Der von ihm herührende Teil der potentiellen Energie des Elektrons ist dann gegeben durch

$$(5) \quad V(x, y, z, t) = \frac{e E}{\sqrt{(x-b)^2 + y^2 + (z-Z_0+vt)^2}},$$

und für das Elektron gilt die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$(6) \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = [H + V(t)] \psi,$$

wo

$$(6a) \quad H = \frac{p^2}{2m_0} + U = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U$$

die Hamiltonfunktion des Atoms bedeutet. Von dem Potential U werde im folgenden vorausgesetzt, daß es Kugelsymmetrie habe.

Das Atom befinde sich zur Zeit $t = 0$ im Grundzustand mit der Eigenfunktion $\psi = \psi_0$. Seine Energie setzen wir durch Wahl der willkürlichen additiven Konstanten fest zu $E_0 = 0$, d. h. es soll gelten:

$$(7) \quad H \psi_0 = 0.^3)$$

Die zur Zeit t an das Atom übertragene Energie ist dann gegeben durch

$$(8) \quad \Delta T(t) = \int \psi^*(t) H \psi(t) d\tau,$$

wo $\psi(t)$ die normierte Lösung von (6) ist, die zur Zeit $t = 0$ die Form $\psi = \psi_0$ hat.

1) Diese Vereinfachung ist nicht wesentlich. Die erhaltenen Endformeln lassen sich ohne weiteres auf den Fall mehrerer Elektronen übertragen.

2) Wir wollen im folgenden statt des Planckschen Wirkungsquantums h stets die Größe $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ und entsprechend statt der Frequenz ν die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ verwenden.

3) Im Falle eines Wasserstoffatoms hätte man also für das Potential des Atomkernes zu setzen $U = -\frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{2a}$; $a = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} =$ Bohrscher Atomradius.

Wir wollen zunächst analog der Betheschen Rechnung eine Störungsrechnung treiben, in der nach Potenzen des störenden Potentials V entwickelt wird und nachträglich sehen, wie das Ergebnis in einer strengeren Rechnung durch die Besonderheiten des Coulombschen Kraftfeldes bestätigt wird. Zunächst bemerken wir, daß sich für $\psi(t)$ sofort eine formale Reihenentwicklung nach Potenzen von V angeben läßt. Sei nämlich

$$(9) \quad O(t) = -\frac{i}{\hbar} e^{\frac{iHt}{\hbar}} V(t) e^{-\frac{iHt}{\hbar}},$$

so überzeugt man sich sofort, daß die Lösung von (6) gegeben ist durch

$$(10) \quad \psi(t) = G(t) \psi_0$$

mit

$$(11) \quad G(t) = e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \left[1 + \int_0^t O(t') dt' + \int_0^t dt' \int_0^{t'} O(t'') O(t''') + \dots \right]$$

und daraus die übertragene Energie wegen (7), (8) und (9), wenn man bis zu den in V quadratischen Gliedern geht:

$$(12) \quad \Delta T(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \int \psi_0^* V(t') e^{-\frac{iHt'}{\hbar}} H e^{\frac{iHt''}{\hbar}} V(t'') \psi_0 d\tau.$$

Wie in der klassischen Theorie von Bohr wollen wir nun den ganzen Wertebereich des Stoßabstandes b in zwei Teile zerlegen durch Einführung einer Länge b_1 , deren Größenordnung charakterisiert ist durch den Atomradius des Grundzustandes

$$(13) \quad \bar{r} = \int \psi_0^* r \psi_0 d\tau$$

und die Eigenfrequenz

$$(14) \quad \omega_1 = \frac{E_1}{\hbar},$$

wo E_1 etwa die zur Anregung des ersten angeregten Zustandes notwendige Energie bedeutet. Es soll zunächst gelten:

$$(15) \quad \bar{r} \ll b_1 \ll \frac{v}{\omega_1}.$$

Damit diese Bedingung erfüllbar ist, muß offenbar

$$(16) \quad v \gg v_0 = \bar{r} \omega_1$$

sein, wo v_0 von der Größenordnung der mittleren Geschwindigkeit des Elektrons im Atom ist.¹⁾ Da man annehmen darf,

1) Die Bedingung (16) ist notwendig, aber noch nicht hinreichend für die Gültigkeit unserer Rechnung. Ihre notwendigen und hinreichenden Voraussetzungen sind erst erfüllt, wenn gleichzeitig die Bedingungen (16) und (21) gelten.

daß im Atom kinetische und potentielle Energie von derselben Größenordnung sind, d. h. daß $\hbar \omega_1 \sim m_0 v_0^2$, läßt sich statt (16) auch schreiben:

$$(16a) \quad \hbar \omega_1 \ll m_0 v^2.$$

Die Einschränkung von b_1 durch (15) hat den Vorteil, daß für $b > b_1$ (im folgenden als Fall *A* bezeichnet) das Problem der Bremsung ein reines Dispersionsproblem wird und daß für $b < b_1$ (Fall *B*) das Atomelektron während des Stoßes als frei betrachtet werden kann. Beide Fälle lassen sich in dieser Näherung exakt behandeln und sollen im folgenden diskutiert werden.

Fall A: $b > b_1$: Hier variiert das Potential V innerhalb des Atoms so wenig, daß wir in (12) die von dem stoßenden Teilchen herrührende Kraft F auf das Elektron mit guter Annäherung als räumlich konstant betrachten dürfen. Wir können also nach (5) setzen:

$$(17) \quad V(x y z t) = -x F_x(t) - z F_z(t)$$

mit

$$(17a) \quad \begin{cases} F_x(t) = \frac{e E b}{[b^2 + (Z_0 - v t)^2]^{3/2}} \\ F_z(t) = \frac{e E (Z_0 - v t)}{[b^2 + (Z_0 - v t)^2]^{3/2}}. \end{cases}$$

Entwickelt man nun $V \psi_0$ nach den Eigenfunktionen ψ_n des Atoms, d. h. setzt man

$$V \psi_0 = \sum_{n=0}^{\infty} (0|V|n) \psi_n$$

und ferner $\frac{H}{\hbar} \psi_n = \omega_n$, so wird aus (12):

$$(18) \quad \Delta T(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \frac{\omega_n}{\hbar} e^{i\omega_n(t''-t')} (0|V(t'')|n) (n|V(t')|0)$$

oder nach (17):

$$(18a) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta T(t) = & \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \frac{\omega_n}{\hbar} e^{i\omega_n(t''-t')} \{ (0|x|n) F_x(t'') \\ & + (0|z|n) F_z(t'') \} \{ (n|x|0) F_x(t') + (n|z|0) F_z(t') \}. \end{aligned} \right.$$

Man überlegt sich leicht, daß wegen der vorausgesetzten Kugelsymmetrie des Atomkraftfeldes die Glieder mit $F_x(t'') F_z(t')$ und $F_z(t'') F_x(t')$ herausfallen. Definiert man nun die aus der Dispersionstheorie bekannten „Oszillatorstärken“ f_n durch

$$(19) \quad f_n = \frac{2 m_0 \omega_n}{\hbar} (0|x|n)(n|x|0) = \frac{2 m_0 \omega_n}{\hbar} (0|z|n)(n|z|0),$$

so wird aus (18a)

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta T &= \frac{1}{2 m_0} \sum_{n=0}^{\infty} f_n \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{i \omega_n (t'' - t')} \\ &\quad \cdot \{F_x(t'') F_x(t') + F_z(t'') F_z(t')\}. \end{aligned} \right.$$

D. h. das Atom bremsst im Falle *A* wie eine Anzahl klassischer Oszillatoren mit den Kreisfrequenzen ω_n und den relativen Anzahlen f_n . Dieses Resultat ist gewissermaßen selbstverständlich, da es sich hier um ein reines Dispersionsproblem handelt. Wir können zur Berechnung von (20) die klassischen Resultate von Bohr übernehmen und finden danach für die mittlere Energie, die für $b > b_1$ an die Atome übertragen wird

$$(20a) \quad \Delta T_A = \frac{4 \pi e^2 E^2}{m_0 v^2} N \Delta z \sum_n f_n \lg \frac{k v}{\omega_n b_1}.$$

Wir müssen uns noch überlegen, unter welchen Bedingungen die hier zugrunde liegende Formel (12), die nur die in *E* quadratischen Glieder enthält, im Falle *A* anwendbar ist, d. h. mit welchem Recht die höheren Glieder in der Entwicklung (11) des Operators *G*(*t*) vernachlässigt werden dürfen. Man zeigt nun unschwer, daß die in der Ladung *E* ungeraden Terme in der Energie stets herausfallen, und daß die mit E^2 proportionalen Glieder, d. h. die *s*-te Näherung in der übertragenen Energie, im Abstand *b* zur ersten Näherung (20) einen relativen Anteil der Größenordnung $\left(\frac{e E}{\hbar v} \frac{\bar{r}}{b}\right)^{2(s-1)}$ beitragen würden. Wie man leicht sieht, genügt es hier, zur Abschätzung $b \sim \frac{v}{\omega_1}$ zu setzen und wir dürfen also die höheren Näherungen vernachlässigen, wenn

$$\frac{e E}{\hbar v} \frac{\bar{r}}{v} \ll 1$$

ist. D. h. neben (16) haben wir noch zu fordern, daß

$$(21) \quad v \gg v_0 \sqrt{\frac{e E}{\hbar v_0}}$$

ist, wo v_0 wieder von der Größenordnung der mittleren Geschwindigkeit des Elektrons im Atom ist.

Die gleichzeitige Gültigkeit von (16) und (21) stellt die notwendige und hinreichende Bedingung für die Gültigkeit unserer Rechnung dar. Man sieht also, daß sie auch für be-

liebig große Werte von eE/hv noch gültig bleibt, wenn nur v_0 hinreichend klein ist.¹⁾

Interessant ist es noch, speziell diejenigen Stöße zu betrachten, die zwar nach (15) ebenfalls noch zum Falle A gehören, bei denen aber bereits $b \ll \frac{v}{\omega_1}$ ist.

Die wesentliche Vereinfachung, die hier wegen (15) gemacht werden kann, ist die, daß die Exponentialfaktoren in (18) sämtlich gleich 1 gesetzt werden dürfen. In der Tat spielen nach (18a) nur die tiefsten angeregten Zustände eine Rolle, deren Eigenfrequenz von der Größenordnung der in (15) auftretenden Frequenz ω_1 sind. Andererseits ist nach (17a) die auf das Atom wirkende Kraft nur während einer Zeit der Größenordnung $\Delta t \cong \frac{b}{v}$ merklich von Null verschieden, so daß die Exponenten von (18) von der Größenordnung

$$i \Delta t \omega_1 \cong i \frac{b \omega_1}{v}$$

werden, d. h. es wird

$$\Delta t \omega_1 \ll 1.$$

Also können in diesem Falle auch bereits in (12) die Operatoren $e^{-\frac{iHt'}{\hbar}}$ und $e^{\frac{iHt'}{\hbar}}$ gleich 1 gesetzt werden, und aus (12) wird dann durch eine einfache Umformung (bei der (7) zu beachten ist, sowie mit Benutzung von (6a) der Umstand, daß V und U vertauschbare Operatoren sind):

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta T &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \int \psi_0^* V(t') H V(t'') \psi_0 d\tau \\ &= \frac{1}{2m_0} \int \psi_0^* \left[\int_0^t dt' \text{grad } V(t') \right]^2 \psi_0 d\tau, \end{aligned} \right.$$

oder mit Benutzung von (17)

$$(22a) \quad \Delta T = \frac{1}{2m_0} \left(\int_0^t \mathfrak{F}(t') dt' \right)^2.$$

1) Wegen (16a) läßt sich (21) auch in der Form $v \gg \sqrt{\frac{\omega_1 e E}{m_0 v_0}}$ schreiben. Dann folgt aber wegen (16) erst recht $v \gg \sqrt{\frac{\omega_1 e E}{m_0 v}}$ oder $v \gg \sqrt[3]{\frac{\omega_1 e E}{m_0}}$, d. h. diese der Bohrschen Theorie zugrunde liegende Annahme (vgl. § 1) ist eine notwendige Folge von (16) und (21).

Dies ist genau die Energie, wie sie nach der klassischen Mechanik an ein ursprünglich ruhendes freies Teilchen der Masse m_0 übertragen wird, wenn während des Stoßes die örtliche Veränderung der Kraft \mathfrak{F} vernachlässigt werden kann. In der Tat bedeutet der hier auftretende Umstand, daß die Eigenfrequenzen des Atoms keine Rolle mehr spielen, daß das Elektron während des Stoßes als frei betrachtet werden kann.

Fall B: $b < b_1$. Während im Falle *A* das Bremsvermögen des Atoms noch völlig durch das klassische Verhalten von virtuellen Oszillatoren beschrieben wird, treten im Falle *B* charakteristische, durch das Wirkungsquantum bedingte Unterschiede auf.

In dem der Betheschen Rechnung entsprechenden Ausdruck (12) für die übertragene Energie äußern sie sich darin, daß für diejenigen Stöße, bei denen das Teilchen sehr nahe am Atom vorbei oder durch dieses hindurchfliegt, das Elektron auch nach Zuständen sehr hoher Energie übergehen kann, so daß die in (12) auftretenden Exponentialfaktoren nicht mehr gleich 1 gesetzt werden dürfen. Dagegen ist es natürlich auch hier gestattet, das Atomelektron während des Stoßes als frei zu betrachten, d. h. in den Exponenten den potentiellen Teil U in der Energie zu vernachlässigen und H zu ersetzen durch

$$H \cong -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta.$$

Da sich die Eigenfunktion ψ_0 nach (13) erst innerhalb einer Strecke der Größenordnung $\bar{r} \cong \sqrt{\frac{\hbar}{m_0 \omega_1}}$ wesentlich verändert, kann man wegen

$$\sqrt{\frac{\hbar t}{m_0}} < \sqrt{\frac{\hbar b_1}{m_0 v}} \ll \sqrt{\frac{\hbar}{m_0 \omega_1}}$$

in (12) setzen

$$e^{\frac{i H t''}{\hbar}} V(t'') \psi_0 \cong \psi_0 W(t'')$$

mit

$$(23) \quad W(t) = e^{-\frac{i \hbar t}{2m_0} \Delta} V(t).$$

Dann wird aus (12) durch eine analoge Umformung, wie im Falle *B*:

$$(23a) \quad \Delta T = \frac{1}{2m_0} \int \psi_0^* \left(\int_0^t \text{grad } W(t') dt' \right)^2 \psi_0 d\tau.$$

Schreibt man $V(t)$ in seiner Abhängigkeit von den Koordinaten des Elektrons in Form einer Fourierreihe, so läßt sich nach (23) W und daraus nach (23a) ΔT berechnen. Integriert man dann noch über alle Werte von b von 0 bis b_1 und addiert die so erhaltene Energie ΔT_B zu der durch (20a) gegebenen Energien ΔT_A , so erhält man das Bethesche Resultat (4). Die Rechnung soll hier nicht ausgeführt werden, zumal sie lediglich als eine Kontrolle der Betheschen Rechnungen betrachtet werden kann, da ja nach dem in der Einleitung Gesagten die beiden Methoden äquivalent sind.

Ein qualitatives Verständnis dafür, daß das Auftreten von W in (23) an Stelle von V in (21) zur Betheschen Bremsformel (4) führt, gewinnt man leicht, wenn man den aus (23) folgenden Ausdruck

$$W(t) = \left(\frac{i m_0}{2\pi \hbar t} \right)^{3/2} \iiint \frac{e E dx_0 dy_0 dz_0}{\sqrt{(\xi - x_0)^2 + (\eta - y_0)^2 + (\zeta - z_0)^2}} \cdot e^{-\frac{m_0 i}{2\hbar t} [(\xi - x_0)^2 + (\eta - y_0)^2 + (\zeta - z_0)^2]}$$

betrachtet, in dem ξ, η, ζ die Relativkoordinaten von stoßendem Teilchen und Elektron bedeuten. Er stellt nämlich im wesentlichen das Potential des stoßenden Teilchens dar, wenn man sich dessen Ladung nicht auf einen Punkt konzentriert, sondern innerhalb einer Kugel mit einem Radius der Größenordnung $\Delta R \simeq \sqrt{\frac{\hbar t}{m_0}}$ verteilt denkt. Nun gilt für die Stoßzeit t in diesem Abstand größenordnungsmäßig

$$t \simeq \frac{\Delta R}{v};$$

also wird

$$\Delta R \simeq \frac{\hbar}{m_0 v}.$$

Setzt man nun

$$\Delta T_B = \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^2} N \Delta z \lg \frac{b_1}{b_0}$$

und für b_0 einen „effektiven Minimalabstand“ von stoßendem Teilchen und Elektron von der Größenordnung $\Delta R = \frac{\hbar}{m_0 v}$ ein, so erhält man tatsächlich den in der Betheschen Bremsformel enthaltenen charakteristischen Unterschied gegenüber der Bohrschen Formel (1).

Die oben gegebene Diskussion des Falles A als reines Dispersionsproblem auf Grund der Näherungsformel (12) gibt

nach dem dort Gesagten zu keinerlei Bedenken Anlaß, solange die Bedingung (21) erfüllt ist.

Dagegen ist im Falle *B* die Verwendung des Näherungs- ausdruckes (12) für die übertragene Energie nicht mehr ohne weiteres statthaft, da sie, wie bei Bethe, der Anwendung der Bornschen Methode für den Stoß zweier freier Teilchen entsprechen würde, die nach dem Coulombschen Gesetz aufeinander wirken. Wir wollen im folgenden die im Falle *B* übertragene Energie insofern *streng* berechnen, als hier nach (15) die „Stoßzeit“ b/v kurz ist gegen die reziproke Eigenfrequenz $1/\omega_1$ des Atoms.

Dazu gehen wir nochmals auf die strenge Gleichung

$$(6) \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = [H + V(t)] \psi$$

zurück, die wir entsprechend dem Falle *B* für den Grenzfall sehr kurzer Stoßzeiten zu lösen suchen. Setzen wir nun

$$(24) \quad \psi(t) = \varphi(t) \psi_0,$$

so wird aus (6) wegen (7)

$$(24a) \quad \left\{ \begin{aligned} -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \varphi + V(t) \varphi \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2m_0} (\text{grad } \varphi, \text{grad lg } \psi_0). \end{aligned} \right.$$

Um der Anfangsbedingung $\psi(0) = \psi_0$ zu genügen, muß offenbar aus (24) gefolgert werden, daß $\varphi(0)$ innerhalb des Atom- bereiches als konstant betrachtet werden muß. Man überzeugt sich leicht, daß man wegen der Gültigkeit der Ungleichung (15), die bedingt, daß die reziproke Stoßzeit v/b im Falle *B* stets groß ist gegen die Eigenfrequenz ω_1 des Atoms, das Atom- elektron insofern als „frei“ betrachtet werden darf, als man das dritte Glied in (24) vernachlässigen kann. Die Gleichung

$$(24b) \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \varphi + V(t) \varphi$$

stellt dann nämlich die Wellengleichung eines freien Elektrons in einem zeitlich veränderlichen Potential $V(t)$ dar.

Wir betrachten nun die Bahn des fliegenden Teilchens als fest vorgegeben, etwa in der z -Achse, und fragen nach der übertragenen Energie an alle diejenigen Atome, die sich innerhalb eines Zylinders vom Radius b_1 und der Länge Δz befinden. Wir können so vorgehen, daß wir, statt über alle Eigen- funktionen ψ_0 innerhalb des Zylinders zu mitteln, die Funk- tion $\varphi(0)$ so wählen, daß sie innerhalb des Zylinders gleich \sqrt{N}

ist, außerhalb verschwindet, und dann über alle möglichen Eigenfunktionen ψ_0 mitteln, wie sie der Lage der Atome an irgendeiner Stelle des Raumes entsprechen. Der Faktor \sqrt{N} ist so gewählt, daß

$$\int \psi^*(0) \psi(0) d\tau = \int \psi_0^* \psi_0 \varphi^*(0) \varphi(0) d\tau,$$

integriert über alle Lagen von ψ_0 im Raum

$$\left(\text{wegen } \int \psi_0^* \psi_0 d\tau = 1 \right)$$

gleich der richtigen Anzahl NV der Elektronen im Zylinder vom Volumen V wird.

Wir finden auf diese Weise offenbar die totale Energie, die im Falle B vom Teilchen längs der Wegstrecke Δz an die Atome übertragen wird. Sie wird gegeben durch

$$\Delta T_B = \int [\psi_0^* \varphi^*(t) H \psi_0 \varphi(t) - \psi_0^* \varphi^*(0) H \psi_0 \varphi(0)] d\tau$$

oder wegen (7)

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta T_B = & -\frac{\hbar^2}{2m_0} \int [\psi_0^* \psi_0 \varphi^*(t) \Delta \varphi(t) - \psi_0^* \psi_0 \varphi^*(0) \Delta \varphi(0)] d\tau \\ & -\frac{\hbar^2}{m_0} \int [\psi_0^* \varphi^*(t) (\text{grad } \varphi(t), \text{grad } \psi_0) \\ & - \psi_0^* \varphi^*(0) (\text{grad } \varphi(0), \text{grad } \psi_0)] d\tau. \end{aligned} \right.$$

Der Querstrich bedeutet, daß noch über alle Lagen von ψ_0 im Raum zu integrieren ist. Nun ist

$$\overline{\psi_0^* \psi_0} = 1$$

und

$$\overline{\psi_0^* \text{grad } \psi_0} = 0,$$

letzteres, da der mittlere Impuls des Atoms im Grundzustand verschwindet. Also wird aus (25)

$$(26) \quad \Delta T_B = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \int [\varphi^*(t) \Delta \varphi(t) - \varphi^*(0) \Delta \varphi(0)] d\tau,$$

wobei von der Zeit t nur zu fordern ist, daß sie so groß sei, daß nach ihrem Verlauf die Wirkung des Teilchens in dem betrachteten Zylinder bereits völlig zu Ende ist.

Um nun die Funktion $\varphi(t)$ zu bestimmen, betrachten wir das durch sie dargestellte Wellenpaket von einem Bezugssystem aus, das sich mit dem Teilchen bewegt, und dessen Ursprung wir an die Stelle des Teilchens verlegen wollen. In

diesem Bezugssystem wird das Wellenpaket durch eine Funktion $\chi(t)$ dargestellt, die aus $\varphi(t)$ hervorgeht mittels der Beziehung

$$(27) \quad \chi(t) = e^{i k_0 z} \varphi(t)$$

mit

$$k_0 = \frac{m_0 v}{\hbar}.$$

Die Funktion $\chi(t)$ ist dann offenbar die Wellenfunktion eines Elektrons in einem zeitlich konstanten Coulombschen Potentialfeld eE/r , d. h. sie genügt der aus (24b) hervorgehenden Wellengleichung

$$(28) \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \chi(t) + \frac{eE}{r} \chi(t)$$

mit der Anfangsbedingung

$$(29) \quad \chi(0) = e^{i k_0 z} \varphi(0).$$

Setzt man $\varphi(t)$ nach (27) in (26) ein, so folgt:

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta T_B &= \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_0} \int [\chi^*(t) \chi(t) - \chi^*(0) \chi(0)] d\tau \\ &- \frac{\hbar^2}{2m_0} \int [\chi^*(t) \Delta \chi(t) - \chi^*(0) \Delta \chi(0)] d\tau \\ &- \frac{\hbar^2 k_0}{i m_0} \int \left[\chi^*(t) \frac{\partial \chi(t)}{\partial z} - \chi^*(0) \frac{\partial \chi(0)}{\partial z} \right] d\tau. \end{aligned} \right.$$

Das erste Integral in (30) verschwindet wegen des Erhaltungssatzes der Ladung. Das zweite stellt die Veränderung der mittleren kinetischen Energie des Wellenpaketes χ während des Stoßes dar. Da sowohl zur Zeit Null wie zur Zeit t das Wellenpaket so weit von dem festen Kraftzentrum entfernt sein soll, daß der von letzterem herrührende potentielle Teil der Energie vernachlässigt werden kann, so verschwindet also auch das zweite Integral wegen des Erhaltungssatzes der Energie.

Um das letzte Integral von (30) in ein Integral über $\chi(t)$ allein umformen zu können, muß man bedenken, daß der mittlere Impuls des Wellenpaketes $\varphi(0)$ sehr klein ist gegen $m_0 v$, da ja schon der mittlere Impuls von ψ_0 klein gegen $m_0 v$ vorausgesetzt wurde, die Dimensionen von φ aber noch groß gegen die Atomdimensionen gewählt sind. Also enthält das Wellenpaket (29) praktisch nur Impulse in der z -Richtung und man kann setzen

$$\frac{\hbar}{i} \int \chi^*(0) \frac{\partial \chi(0)}{\partial z} \simeq -\frac{\hbar}{i} \int \chi^*(0) \frac{\partial \chi(0)}{\partial r},$$

wobei der letzte Ausdruck den negativen mittleren Radialimpuls des Wellenpaketes χ vor dem Stoß bedeutet. Nun ändert aber der mittlere Radialimpuls während des Stoßes lediglich sein Vorzeichen. Es ist also

$$-\frac{\hbar}{i} \int \chi^*(0) \frac{\partial \chi(0)}{\partial r} = \frac{\hbar}{i} \int \chi(t) \frac{\partial \chi(t)}{\partial r},$$

und aus (30) wird schließlich

$$(31) \quad \Delta T_B = \frac{\hbar^2 k_0}{i m_0} \int \left[\chi^*(t) \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial z} \right) \chi(t) \right] d\tau.$$

Zur Berechnung von $\chi(t)$ benutzen wir nun wieder den Umstand, daß sowohl das Wellenpaket $\chi(0)$, wie das Wellenpaket $\chi(t)$ sehr weit entfernt von dem Kraftzentrum im Koordinatenursprung sind. Dies erlaubt uns nämlich, für χ die asymptotische Lösung zu verwenden, die von Gordon (a. a. O.) im Falle eines Coulombschen Potentialfeldes für große Werte von r angegeben wurde.

Nach Gordon lautet diejenige Lösung der Schrödingergleichung, die im Unendlichen die Form einer ebenen Welle $e^{i(t\tau)}$ hat, in einem Coulombfeld:

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} & e^{i \left[(t\tau) + \frac{1}{k^2 a} \lg 2kr \sin^2 \frac{\Theta_t}{2} \right]} \left(1 - \frac{i}{2k^3 a'^2 r \sin^2 \frac{\Theta_t}{2}} \right) \\ & + \frac{e^{i \left[kr - \frac{1}{ka'} \lg 2kr \sin^2 \frac{\Theta_t}{2} + \pi + 2\sigma(0, a') \right]}}{2k^3 a' r \sin^2 \frac{\Theta_t}{2}} \end{aligned} \right.$$

Dabei ist k der Betrag des Vektors \mathbf{k} , Θ_t der Winkel zwischen der Richtung von \mathbf{k} und der Beobachtungsrichtung. Führen wir im Raum Polarkoordinaten r, ϑ, φ ein, und charakterisieren ferner den Vektor \mathbf{k} außer durch seinen Betrag durch seine Winkel ϑ_t, φ_t in diesem Polarkoordinatensystem, so wird

$$(33) \quad 2 \sin^2 \frac{\Theta_t}{2} = (1 - \cos \Theta_t) = 1 - \cos \vartheta_t \cos \vartheta - \sin \vartheta_t \cos(\varphi_t - \varphi).$$

Ferner ist die in (32) auftretende Länge a' gegeben durch

$$(34) \quad a' = \frac{\hbar^2}{m_0 e E} = \frac{e}{E} a,$$

wo a den Bohrschen Atomradius bedeutet. Setzen wir mit

Benutzung der Geschwindigkeit v_k der einfallenden Welle $k = \frac{m_0 v_k}{\hbar}$, so wird also die in (32) auftretende Größe $\frac{1}{k a'}$

$$(35) \quad \frac{1}{k a'} = \frac{e E}{\hbar v_k}.$$

Es erscheint zunächst sonderbar, daß die Verwendung von (32) im Falle *B* für die Bremsung ein anderes Resultat liefern kann, als in der klassischen Mechanik, da die durch den letzten Summanden von (32) gegebene Kugelwelle, auf die es für die Bremsung allein ankommt, genau dieselbe Intensität hat, wie sie ein Strom von Teilchen nach dem klassischen Rutherfordschen Gesetz ergeben würde. Andererseits sind ja allfällige Abweichungen in der Bremsformel von dem klassischen Ausdruck, wie wir gesehen haben, *allein* durch den Fall *B* bestimmt, und man würde daher zunächst vollkommene Übereinstimmung mit der klassischen Bremsformel erwarten.

Indessen hat man zu bedenken, daß wir zum Aufbau unseres Wellenpaketes χ eine *Superposition* von Lösungen der Form (32) brauchen, daß also nicht nur die *Intensität*, sondern auch die *Phase* der Kugelwelle von (32) eine wichtige Rolle spielen kann. Während nun in der klassischen Mechanik (wo \hbar als verschwindend klein betrachtet wird), $1/k a'$ nach (35) als sehr groß angenommen werden muß, also die Phase der Kugelwelle für große r gegeben ist durch

$$\frac{1}{k a'} \lg 2 k r \sin^2 \frac{\Theta}{2},$$

spielt in der Quantenmechanik auch der entgegengesetzte Grenzfall eine wichtige Rolle, in dem der durch (35) gegebene Wert von $1/k a'$ sehr klein ist. Wir können also dann statt (32) mit guter Näherung setzen

$$(32a) \quad e^{i(\tau r)} + \frac{e^{i k r}}{2 k^2 a' r \sin^2 \frac{\Theta}{2}},$$

wobei wir die höheren Glieder in $1/k a'$ sowie die unwesentlichen Phasenkonstante $\pi + 2 \sigma(0, a')$ in der Kugelwelle vernachlässigt haben. Daß in diesem Grenzfall die Bethesche Bremsformel erhalten wird, liegt an dem gewissermaßen zufälligen Umstand, daß der durch (32a) gegebene Ausdruck für die gestreute Welle mit demjenigen übereinstimmt, den man nach der Bornschen Methode in erster Näherung erhält. Während aber diese in höheren Näherungen divergiert, bleibt natürlich der strenge Gordonsche Ausdruck (32) durchaus endlich und

geht in dem Grenzfall sehr großer Werte von ka' bis auf verschwindend kleine Glieder tatsächlich in (32a) über.

Zur Berechnung von $\chi(t)$ zerlegen wir zunächst das Wellenpaket nach ebenen Wellen. Es sei

$$(36) \quad \chi(0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int f(\mathfrak{f}) e^{i(\mathfrak{f}r)} d\mathfrak{f}$$

mit

$$(37) \quad f(\mathfrak{f}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \chi(0) e^{-i(\mathfrak{f}r)} d\mathfrak{R}^3$$

Da innerhalb eines Zylinders vom Radius b_1 und der Länge Δz nach (29)

$$\chi(0) = e^{ik_0 z} \sqrt{N}$$

ist, und da außerhalb des Zylinders $\chi(0)$ verschwindet, kann man auch schreiben:

$$(38) \quad f(\mathfrak{f}) = \frac{\sqrt{N}}{(2\pi)^{3/2}} \int_C e^{i(\mathfrak{f}_0 - \mathfrak{f}, \mathfrak{R})} d\mathfrak{R},$$

wobei das Integral (durch C angedeutet) nur über den Zylinder zu erstrecken und \mathfrak{f}_0 ein Vektor in der z -Richtung vom Betrage k_0 ist.

Damit nun χ tatsächlich eine asymptotische Lösung der Schrödingergleichung ist, die sich zur Zeit $t = 0$ für negative und dem Betrage nach sehr große Werte von z dem Ausdruck (36) nähert, haben wir nach (32) zu setzen:

$$(39) \quad \left\{ \begin{aligned} \chi(t) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int f(\mathfrak{f}) e^{-\frac{i\hbar k^2 t}{2m_0}} \left\{ e^{i\left[(\mathfrak{f}r) + \frac{1}{k'a} \lg 2kr \sin^2 \frac{\Theta_t}{2}\right]} \right. \\ &\quad \cdot \left(1 - \frac{i}{2k^2 a'^2 r \sin^2 \frac{\Theta_t}{2}} \right) + \frac{e^{i\left[kr - \frac{1}{k'a} \lg 2kr \sin^2 \frac{\Theta_t}{2} + \pi + 2\sigma(0, a')\right]}}{2k^2 a' r \sin^2 \frac{\Theta_t}{2}} \end{aligned} \right\}$$

Man überzeugt sich leicht, daß, wenn z_0 als sehr groß und negativ betrachtet wird, für $t = 0$ in (39) der von den Kugelwellen herrührende Teil durch Interferenz wegfällt; dies ist auch deshalb klar, weil ja die Streuung erst während des Stoßes eintritt. Dieses Weginterferieren findet indessen nicht mehr statt, wenn wir t als groß und positiv betrachten, und wir können dann aus dem von den Kugelwellen herrührenden Anteil von (39) nach (31) die uns interessierende Energie ΔT_B berechnen.

1) $d\mathfrak{f}$ und $d\mathfrak{R}$ stehen für das Volumelement im \mathfrak{f} -, bzw. \mathfrak{R} -Raum.

In der Tat liefert der erste Summand der Klammer in (39), wenn man (39) in (31) einsetzt, keinen Beitrag; er stellt nämlich den unverändert über das Kraftzentrum hinweglaufenden Teil des Wellenpakets χ dar, und für dieses gilt offenbar die Operatorgleichung $\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r}$. Wir erhalten also nach (31) und (39), wenn wir berücksichtigen, daß

$$\frac{\partial}{\partial r} e^{ikr} = ik e^{ikr}$$

und asymptotisch

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial z} e^{i \left[kr - \frac{1}{ka'} \lg 2kr \sin^2 \frac{\Theta_t}{2} + \pi + 2\sigma(0, a') \right]} \\ & \quad \frac{2k^2 a' r \sin^2 \frac{\Theta_t}{2}}{2k^2 a' r \sin^2 \frac{\Theta_t}{2}} \\ & = ik \cos \vartheta \frac{e^{i \left[kr - \frac{1}{ka'} \lg 2kr \sin^2 \frac{\Theta_t}{2} + \pi + 2\sigma(0, a') \right]}}{2k^2 a' r \sin^2 \frac{\Theta_t}{2}} \end{aligned}$$

mit Benutzung von (38):

$$\begin{aligned} \Delta T_B &= \frac{N \hbar^2 k_0}{m_0 a'^2} \frac{1}{(2\pi)^6} \int d\mathfrak{R} d\mathfrak{R}' \int e^{i[(\mathfrak{t}_0 - \mathfrak{t}, \mathfrak{R}) - (\mathfrak{t}_0 - \mathfrak{t}', \mathfrak{R}')] } d\mathfrak{t} d\mathfrak{t}' \\ (40) \quad & \cdot \frac{e^{i \left[(k - k')r + 2\sigma(k, a') - 2\sigma(k', a') - \frac{\hbar}{2m_0} (k^2 - k'^2) t \right]}}{k' \left[k(1 - \cos \Theta_t) \right]^{1 + \frac{i}{ka'}} \left[k'(1 - \cos \Theta_{t'}) \right]^{1 - \frac{i}{k'a'}}} \\ & \cdot (1 - \cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr. \end{aligned}$$

Hier läßt sich die Integration über r, k, k', Z und Z' leicht ausführen. Sie liefert, da $k_0 \Delta z \gg 1$ angenommen ist, nur etwas merklich von Null verschiedenes für

$$k = k' = k_0 = \frac{m_0 v}{\hbar},$$

und aus (40) wird

$$(41) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta T_B &= \frac{N \Delta z}{(2\pi)^4} \frac{4\hbar^2}{m_0 a'^2 k_0^2} \int d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{R}_2 \int e^{-i(\mathfrak{t}_1 \mathfrak{R}_1 - \mathfrak{t}_2 \mathfrak{R}_2)} d\mathfrak{t}_1 d\mathfrak{t}_2 \\ & \cdot \int \frac{1 - \cos \vartheta}{[(e - e_1)^2]^{1+i\beta} [(e - e_2)^2]^{1-i\beta}} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \end{aligned} \right.$$

Dabei ist

$$(42) \quad \beta = \frac{1}{k_0 a'} = \frac{eE}{\hbar v}.$$

\mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 sind Vektoren mit verschwindender z -Komponente; die Integration über \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 ist in (41) über den Querschnitt des Zylinders zu erstrecken (durch Q angedeutet). \mathfrak{f}_1 und \mathfrak{f}_2 sind Vektoren vom Betrage k_0 , e_1 und e_2 Einheitsvektoren in Richtung der Vektoren \mathfrak{f}_1 bzw. \mathfrak{f}_2 und der Vektor e weist nach dem Punkt auf der Einheitskugel mit den Polarkwinkeln ϑ , φ .

Wir werden im mathematischen Anhang I zeigen, daß sich (41) in der Form schreiben läßt

$$(43) \quad \Delta T_B = (\Delta T_B)_\alpha + (\Delta T_B)_\beta$$

mit

$$(44) \quad (\Delta T_B)_\alpha = \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^2} N \Delta z \lg \frac{2m_0 v}{\hbar d}$$

und

$$(44a) \quad (\Delta T_B)_\beta = \frac{2e^2 E^2}{m_0 v^2} \frac{N \Delta z}{(2\pi)^2} \int_Q d\mathfrak{R} \int_K \frac{e^{-i(\mathfrak{R}, \mathfrak{f}_1 - \mathfrak{f}_2)} (\mathfrak{f}_1 \mathfrak{f}_2)}{(\mathfrak{f}_1^2)^{1+i\beta} (\mathfrak{f}_2^2)^{1-i\beta}} d\mathfrak{f}_1 d\mathfrak{f}_2.$$

Dabei ist in (44) und (44a) d eine reziproke Länge, von der vorausgesetzt ist

$$\frac{1}{b_1} \ll d \ll k_0.$$

\mathfrak{R} , \mathfrak{f}_1 und \mathfrak{f}_2 sind in (44a) Vektoren mit verschwindender z -Komponente. Die Integration über \mathfrak{R} ist wieder über den Querschnitt Q des Zylinders, d. h. über eine Kreisscheibe vom Radius b_1 , die Integration über \mathfrak{f}_1 und \mathfrak{f}_2 über eine Kreisscheibe vom Radius d (durch K angedeutet) zu erstrecken.

Totale Bremsung: Um die im Falle A und B berechneten Ausdrücke für die übertragene Energie summieren zu können, empfiehlt es sich, die im Fall A durch (20a) gegebene Energie in einer Form zu schreiben, die analog dem Ausdruck $(\Delta T_B)_\beta$ in (44a) gebaut ist. Dazu gehen wir nochmals auf (20) zurück, indem wir dort über alle Stoßabstände $b > b_1$ des stoßenden Teilchens mitteln. Führen wir für vt und $v't'$ die Bezeichnung Z bzw. Z' ein, so erhalten wir

$$(45) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta T_A &= \frac{e^2 E^2}{2m_0 v^2} N \Delta z \sum_n f_n \int dZ dZ' e^{\frac{i\omega_n}{v}(Z-Z')} \\ &\quad \cdot \int_Q \frac{\mathfrak{R}^2 + Z Z'}{(\mathfrak{R}^2 + Z^2)^{1/2} (\mathfrak{R}^2 + Z'^2)^{1/2}} d\mathfrak{R}. \end{aligned} \right.$$

Dabei ist \mathfrak{R} die Projektion des Ortsvektors des stoßenden Teilchens auf die x - y -Ebene; er durchläuft in dem Integral (durch Q' angedeutet) alle Werte, für die $|\mathfrak{R}| > b_1$ ist. Durch Differentiation der Formel

$$\frac{1}{R} = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i(\mathbf{f} \cdot \mathbf{R})}}{f^2} d\mathbf{f}$$

läßt sich (45) in der Form schreiben

$$(45a) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta T_A &= \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^6} \frac{e^2 E^2}{2m_0 v^2} N \Delta z \sum_n f_n \int e^{\frac{i\omega_n}{v}(Z-Z')} dZ dZ' \\ &\cdot \int_{Q'} d\mathbf{R} \int \frac{e^{i[(k_z - k_z')X + (k_y - k_y')Y + k_z Z - k_z' Z']}}{f^2 f'^2} (\mathbf{f} \cdot \mathbf{f}') d\mathbf{f} d\mathbf{f}'. \end{aligned} \right.$$

Die Integration über Z und Z' liefert

$$(2\pi)^2 \delta\left(k_z + \frac{\omega_n}{v}\right) \delta\left(k_z' + \frac{\omega_n}{v}\right),$$

wo δ die Diracsche δ -Funktion bedeutet und aus (45a) wird

$$(46) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta T_A &= \frac{2e^2 E^2}{m_0 v^2} \frac{N \Delta z}{(2\pi)^2} \\ &\sum_n f_n \int_{Q'} d\mathbf{R} \int \frac{e^{i(\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2, \mathbf{R})}}{\left[f_1^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right] \left[f_2^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right]} \\ &\cdot \left[(\mathbf{f}_1 \cdot \mathbf{f}_2) + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right] d\mathbf{f}_1 d\mathbf{f}_2, \end{aligned} \right.$$

wobei \mathbf{f}_1 und \mathbf{f}_2 die Projektionen der Vektoren \mathbf{f} bzw. \mathbf{f}' von (45a) auf die x - y -Ebene sind.

Wegen der Integration über Q' bezüglich \mathbf{R} spielen in (45) nur Werte von $|\mathbf{f}_1|$ und $|\mathbf{f}_2|$ eine Rolle, die höchstens von der Größenordnung $1/b_1$ sind. Man begeht also keinen merklichen Fehler, wenn man, wie in (43a), die Integration über \mathbf{f}_1 und \mathbf{f}_2 statt über die ganze x - y -Ebene nur über eine Kreisscheibe K vom Radius $d \gg \frac{1}{b_1}$ erstreckt. Wir können also statt (46) auch schreiben

$$(47) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta T_A &= \frac{2e^2 E^2}{m_0 v^2} \frac{N \Delta z}{(2\pi)^2} \\ &\sum_n f_n \int_{Q'} d\mathbf{R} \int_K \frac{e^{i(\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2, \mathbf{R})}}{\left[f_1^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right] \left[f_2^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right]} \\ &\cdot \left[(\mathbf{f}_1 \cdot \mathbf{f}_2) + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right] d\mathbf{f}_1 d\mathbf{f}_2. \end{aligned} \right.$$

Andererseits spielen in (44a) wegen der Integration über Q bezüglich \mathbf{R} nur Werte von $|\mathbf{f}_1|$ und $|\mathbf{f}_2|$ eine Rolle, die min-

destens von der Größenordnung $1/b_1$ sind. Man begeht also wegen (15) keinen merklichen Fehler, wenn man

$$\mathfrak{f}_1^2 \text{ durch } \mathfrak{f}_1^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2,$$

$$\mathfrak{f}_2^2 \quad , \quad \mathfrak{f}_2^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2$$

und

$$(\mathfrak{f}_1 \mathfrak{f}_2) \quad , \quad (\mathfrak{f}_1 \mathfrak{f}_2) + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2$$

ersetzt. Wir können also, da $\sum_n f_n = 1$ ist, statt (44a) auch schreiben

$$(48) \quad \left\{ \begin{aligned} (\Delta T_B)_\beta &= \frac{2e^2 E^2}{m_0 v^2} \frac{N \Delta z}{(2\pi)^2} \\ &\sum_n f_n \int_Q d\Re \int_K \frac{e^{i(t_1 - t_2, \Re)}}{\left[\mathfrak{f}_1^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right]^{1+i\beta} \left[\mathfrak{f}_2^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right]^{1-i\beta}} \\ &\cdot \left[(\mathfrak{f}_1 \mathfrak{f}_2) + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right] d\mathfrak{f}_1 d\mathfrak{f}_2. \end{aligned} \right. \quad (51)$$

Die totale übertragene Energie erhält man dann nach (43), (44), (47) und (48) in der Form

$$(49) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta T &= (\Delta T_B)_\alpha + (\Delta T_B)_\beta + \Delta T_A = \frac{2e^2 E^2}{m_0 v^2} N \Delta z \sum_n f_n \left\{ 2\pi \lg \frac{2m_0 v}{\hbar d} \right. \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^2} \int_Q d\Re \int_K \frac{e^{i(t_1 - t_2, \Re)} \left[(\mathfrak{f}_1 \mathfrak{f}_2) + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right]}{\left[\mathfrak{f}_1^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right]^{1+i\beta} \left[\mathfrak{f}_2^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right]^{1-i\beta}} d\mathfrak{f}_1 d\mathfrak{f}_2 \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^2} \int_Q d\Re \int_K \frac{e^{i(t_1 - t_2, \Re)} \left[(\mathfrak{f}_1 \mathfrak{f}_2) + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right]}{\left[\mathfrak{f}_1^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right]^{1+i\beta} \left[\mathfrak{f}_2^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right]^{1-i\beta}} d\mathfrak{f}_1 d\mathfrak{f}_2 \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^2} \int_Q d\Re \int_K \frac{e^{i(t_1 - t_2, \Re)} \left[(\mathfrak{f}_1 \mathfrak{f}_2) + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right]}{\left[\mathfrak{f}_1^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right]^{1+i\beta} \left[\mathfrak{f}_2^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2\right]^{1-i\beta}} \\ &\cdot \left[\left(\frac{\mathfrak{f}_1^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2}{\mathfrak{f}_2^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2} \right)^{i\beta} - 1 \right] d\mathfrak{f}_1 d\mathfrak{f}_2. \end{aligned} \right.$$

Das erste und zweite Doppelintegral in (49) lassen sich leicht zusammenfassen. Da in ihnen nämlich insgesamt über die ganze Ebene von \Re integriert wird, liefert die Integration über $\Re: 2\pi^2 \delta(\mathfrak{f}_1 - \mathfrak{f}_2)$. Sie liefern also zusammen

$$\int_K \frac{d\mathfrak{f}_1}{\mathfrak{f}_1^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^d \frac{k_1 dk_1}{k_1^2 + \left(\frac{\omega_n}{v}\right)^2} \cong 2\pi \lg \frac{dv}{\omega_n},$$

da $d \gg \frac{\omega_n}{v}$ ist. Das dritte Doppelintegral von (49) liefert, wie im mathematischen Anhang II bewiesen wird

$$(50) \quad 2\pi \{\psi(1) - R\psi(1 + i\beta)\} \quad (R = \text{Realteil von}),$$

wo ψ die logarithmische Ableitung der Gammafunktion ist.

Unter Benutzung von (42) erhalten wir also schließlich für die totale übertragene Energie

$$(51) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta T &= \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^2} N \Delta z \\ \sum_n f_n \left\{ \lg \frac{(2) m_0 v^2}{\hbar \omega_n} + \psi(1) - R\psi\left(1 + i \frac{eE}{\hbar v}\right) \right\} \cdot 1 \end{aligned} \right.$$

Dieser Ausdruck enthält die Bethesche Formel (4) und die Bohrsche Bremsformel (1) als Grenzfälle für sehr kleine bzw. sehr große Werte von $eE/\hbar v$.

In der Tat bleibt für $\frac{eE}{\hbar v} = 0$ nur das erste Glied der Klammer von (51), d. h. die Bethesche Formel übrig. Für sehr große Werte von $eE/\hbar v$ hat man zu bedenken, daß für große Werte des Arguments $x: \psi(x) \cong \lg x$ wird. Also wird für große Werte von $eE/\hbar v$

$$R\psi\left(1 + i \frac{eE}{\hbar v}\right) \cong \lg \frac{eE}{\hbar v}$$

und aus (51) wird dann, wenn man bedenkt, daß

$$\psi(1) = -\gamma^2,$$

$$\Delta T = \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^2} N \Delta z \sum_n f_n \lg \frac{k m_0 v^3}{\omega_n e E}$$

mit

$$k = 2 \cdot e^{-\gamma} = 1,123.$$

1) Wir haben hier wieder (2) statt 2 gesetzt, um anzudeuten, daß die Formel (51) nur gilt, so lange das stoßende Teilchen abgelenkt wird, und daß andernfalls statt (2) ein „straggling“-Faktor zu stehen hat. (Vgl. die Fußnote auf S. 288).

2) $\gamma = 0,577$ ist die bekannte Euler-Mascheronische Konstante.

D. h. in diesem Falle ist das Bremsvermögen eines Atoms dasselbe, wie das einer Reihe virtueller klassischer Oszillatoren nach der Bohrschen Theorie.

Die Formel (51), die hier nur für den Fall eines Elektrons pro Atom hergeleitet wurde, gilt unverändert auch für mehrere Elektronen. Die Betrachtungen für den Fall *A* gelten dann, wenn unter den f_n und ω_n die Oszillatorstärken bzw. Eigenfrequenzen des ganzen Atoms verstanden werden. Im Falle *B* ist jedes Elektron, wie oben, als frei zu betrachten. Man hat dann nur, im Falle von Z Elektronen pro Atom, zu berücksichtigen, daß $\sum f_n = Z$ ist.

§ 3. Relativistischer Fall

Für den Fall, daß die Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens vergleichbar mit der Lichtgeschwindigkeit ist, muß man statt von (6) von der relativistischen Gleichung von Dirac:

$$(52) \quad \left\{ -\frac{\hbar}{ic} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ \sum_{\kappa=1}^3 \alpha_{\kappa} \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_{\kappa}} - \frac{e}{c} A_{\kappa}(t) \right] + \frac{U}{c} + \frac{e}{c} V(t) + \alpha_4 m_0 c \right\} \psi \right.$$

ausgehen. In ihr bedeuten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ die bekannten Diracschen vierreihigen Matrizen; U ist die vom Atom herrührende potentielle Energie. Ferner seien $V(t)$ das zeitlich veränderliche skalare Potential, das vom Teilchen erzeugt wird, $A_{\kappa}(t)$ die ebenfalls zeitlich veränderlichen Komponenten des von ihm herrührenden Vektorpotentials.

Da in einem mit dem Teilchen bewegten Bezugssystem dessen Wirkung beschrieben wird durch das skalare Potential

$$V_0 = \frac{E}{\sqrt{(x-b)^2 + y^2 + z^2}},$$

so folgen durch eine Lorentzformation die der nichtrelativistischen Formel (5) entsprechenden Ausdrücke:

$$(53) \quad V = \frac{\gamma E}{\sqrt{(x-b)^2 + y^2 + \gamma^2(z-Z_0+vt)^2}},$$

$$(53a) \quad \begin{cases} A_3 = -\frac{v}{c} V = -\frac{v}{c} \frac{\gamma E}{\sqrt{(x-b)^2 + y^2 + \gamma^2(z-Z_0+vt)^2}} \\ A_1 = A_2 = 0, \end{cases}$$

mit

$$(54) \quad \gamma^2 = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Wie in § 2 lassen sich auch hier durch einen trennenden Stoßabstand b_1 zwei Fälle *A* und *B* unterscheiden derart, daß

man es für $b > b_1$ mit einem reinen Dispersionsproblem zu tun hat und für $b < b_1$ das Atomelektron als frei betrachten kann. Die Bedingungen hierfür sind dieselben, wie in § 2.

Fall A: $b > b_1$. Da in diesem Falle das Elektron merklicher Wahrscheinlichkeit nur Übergänge nach Zuständen niedriger Energie macht, also seine Geschwindigkeit stets klein bleibt gegen die Lichtgeschwindigkeit, genügt es, an Stelle von (52) die in diesem Falle gültige nichtrelativistische Näherungsgleichung zur Diracschen Gleichung (52)

$$(55) \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ \frac{1}{2m_0} \sum_{\kappa=1}^3 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_{\kappa}} - \frac{e}{c} A_{\kappa} \right)^2 + U + eV \right\} \psi$$

zu betrachten. Bezeichnen wir wieder, wie in § 2, mit

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + U$$

die Hamiltonfunktion des Atoms und vernachlässigen die im Vektorpotential quadratischen Glieder, so wird unter Berücksichtigung von $A_1 = A_2 = 0$ aus (55)

$$(56) \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ H - \frac{e\hbar}{2m_0 i c} \left(\frac{\partial}{\partial z} A_3 + A_3 \frac{\partial}{\partial z} \right) + eV \right\} \psi.$$

Es spielt also der Operator

$$(57) \quad W = eV - \frac{e\hbar}{2m_0 i c} \left(\frac{\partial}{\partial z} A_3 + A_3 \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

dieselbe Rolle wie das Potential V in § 2. Die Formel (18) von § 2 kann also unverändert übernommen werden wenn man dort statt $V:W$ setzt und wir haben uns nur zu überlegen, was an Stelle der in (18a) auftretenden Komponenten der Kraft F_x und F_z an der Stelle des Atoms zu treten hat. Es ist in Analogie zur Bohrschen relativistischen Rechnung (a. a. O.) von Anfang an klar, daß auch (18a) unverändert übernommen werden kann, wenn unter F_x und F_z die Komponenten der elektrischen Kraft auf das Elektron verstanden werden.

Wir wollen mit $V_x, V_z, (A_3)_x, (A_3)_z$ die Ableitungen der Potentiale nach x und z innerhalb des Atoms bezeichnen, wo sie in dem hier behandelten Falle A als örtlich konstant betrachtet werden dürfen. Während nun die Komponente der elektrischen Feldstärke in der x -Richtung wie im nichtrelativistischen Falle gegeben ist durch

$$(58) \quad E_x = -V_x,$$

gilt für die Komponente in der z -Richtung

$$(59) \quad E_z = -V_z - \frac{1}{c} \frac{\partial A_3}{\partial t}$$

oder nach (53a), da V von t nur in der Form $z - Z_0 + vt$ abhängt:

$$E_z = -V_z \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right).$$

Man sieht also, daß die Berücksichtigung des Vektorpotentials für $v \cong c$ eine wichtige Rolle spielt, da man andernfalls für die Feldstärke in der z -Richtung einen $\frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ mal zu großen

Wert erhielte. Um zu zeigen, daß das Vektorpotential diese Rolle auch in der Quantenmechanik beibehält, betrachten wir den in der Formel für die übertragene Energie

$$(60) \quad \Delta T = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' \frac{\omega_n}{\hbar} e^{i\omega_n(\tau' - \tau)} \langle n | W(\tau) | 0 \rangle \langle 0 | W(\tau') | n \rangle$$

auf tretenden Ausdruck

$$(61) \quad \int_0^t d\tau' e^{-i\omega_n \tau'} \langle 0 | W(\tau) | n \rangle$$

mit

$$(0 | W(\tau) | n) = e \int \psi_0 \left[x V_x + z V_z - \frac{\hbar}{2m_0 i c} \left(\frac{\partial}{\partial z} A_3 + A_3 \frac{\partial}{\partial z} \right) \right] \psi_n d\tau.$$

Nun folgt aus den Hamiltonschen Gleichungen der Quantenmechanik bzw. aus der Schrödingergleichung direkt die Beziehung

$$(62) \quad \frac{\hbar}{i} \int \psi_0 \frac{\partial \psi_n}{\partial z} d\tau = -m_0 i \omega_n \int \psi_0 z \psi_n d\tau.$$

Da $A_3 \frac{\partial \psi_n}{\partial z}$ von der Größenordnung $\frac{1}{\bar{r}} A_3$ (\bar{r} = Atomradius), $\frac{\partial A_3}{\partial z} \psi_n$ aber von der Größenordnung $\frac{1}{b} A_3 \psi_n$ ist, und in dem hier betrachteten Falle $\bar{r} \ll b$ vorausgesetzt ist, dürfen die Ableitungen von A_3 zunächst vernachlässigt werden und es folgt aus (62)

$$(63) \quad \begin{cases} -\frac{\hbar}{2m_0 i c} \int \psi_0 \left(\frac{\partial}{\partial z} A_3 + A_3 \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi_n d\tau \\ \cong -\frac{\hbar}{m_0 i c} \int \psi_0 A_3 \frac{\partial \psi_n}{\partial z} d\tau \cong \frac{i\omega_n}{c} \int \psi_0 A_3 z \psi_n d\tau. \end{cases}$$

Also wird aus (61):

$$e \int_0^t d\tau \int \psi_0 \left[x V_x + z \left(V_z - \frac{1}{c} A_3 \frac{d}{d\tau} \right) \right] e^{-i\omega_n \tau} \psi_n d\tau,$$

oder durch partielle Integration nach t' , wobei zu bedenken ist, daß für $t' = t$ A_3 verschwindet:

$$\int_0^t dt (0|W(t')|n) e^{-i\omega_n t'} = \int_0^t dt' \int \left[x e V_x + z \cdot \left(e V_z + \frac{e}{c} \frac{dA_3}{dt'} \right) \right] e^{-i\omega_n t'} p_n d\tau.$$

Also wird aus (60), entsprechend (18a), tatsächlich

$$(64) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta T &= \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \frac{\omega_n}{\hbar} e^{i\omega_n(t-t'')} \{ (n|x|0) F_x(t) \\ &+ (n|z|0) F_z(t') \} \{ (0|x|n) F_x(t'') + (0|z|n) F_z(t'') \}, \end{aligned} \right.$$

wo $F_x = e E_x$ und $F_z = e E_z$ die durch (58) und (59) gegebene Bedeutung als Komponenten der elektrischen Kraft an der Stelle des Atoms haben.

Damit ist aber gezeigt, daß auch im relativistischen Fall für $b > b_1$ das Atom so bremst, wie es die entsprechenden virtuellen Oszillatoren nach der klassischen Bohrschen Theorie tun würden. Wir können also das Bohrsche Resultat übernehmen und erhalten so analog zu ΔT_A in § 2 für die mittlere, im Falle A übertragene Energie

$$(65) \quad \Delta T_A = \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^2} N \Delta z \sum_n f_n \lg \frac{\gamma k v}{\omega_n b_1}.$$

Fall $B: b < b_1$: Auch hier ändert sich nichts Wesentliches gegenüber den entsprechenden Überlegungen von § 2. Wir können wieder das Problem abbilden auf das der Energieübertragung an ein Wellenpaket, das zur Zeit $t = 0$ die Form $\varphi(0)$ eines Zylinders vom Radius b_1 und der Länge Δz hat. Bezeichnen wir mit T den Operator der kinetischen Energie in der relativistischen Quantenmechanik, so tritt an Stelle von (26) die Gleichung

$$(66) \quad \Delta T = \sum \int [\varphi^*(t) T \varphi(t) - \varphi^*(0) T \varphi(0)] d\tau.$$

Die Summe erstreckt sich dabei über die vier möglichen Werte der Spinvariablen. Beim Übergang von dem mit dem Atom ruhenden zu einem mit dem Teilchen bewegten Bezugssystem, d. h. beim Übergang von dem Wellenpaket φ nach dem Wellenpaket χ , haben wir zu berücksichtigen, daß letzteres nunmehr wegen der Lorentzkontraktion in der z - bzw. r -Richtung im Verhältnis $1/\gamma$ kontrahiert ist. Andererseits transformiert sich der Operator der kinetischen Energie von dem in einem mit dem Atom ruhenden System gültigen Ausdruck T nach einem

im Bezugssystem des Teilchens gültigen Ausdruck T' mittels der Formel der Lorentztransformation

$$(67) \quad T = \gamma(T' - v p'_z),$$

in der $p_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$ den Operator des Impulses in der z -Richtung im Bezugssystem des Teilchens bedeutet. Aus (66) wird also:

$$(68) \quad \begin{cases} \Delta T_B = \gamma \sum \int \left\{ \chi^*(t) \left[T' - v \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right] \chi(t) \right. \\ \left. - \chi^*(0) \left[T' - v \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right] \chi(0) \right\} d\tau. \end{cases}$$

Wegen des Erhaltungssatzes der kinetischen Energie vor und nach dem Stoß, fällt, entsprechend wie in (30), der T' enthaltende Teil in (68) fort und es bleibt entsprechend (31):

$$(69) \quad \Delta T_B = \gamma v \frac{\hbar}{i} \sum \int \chi^*(t) \left[\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial z} \right] \chi(t) d\tau.$$

Für die weitere Rechnung ist nun an Stelle der Gordonschen asymptotischen Formel (32) die entsprechende Formel zu verwenden, wie sie Mott¹⁾ aus der Diracschen relativistischen Gleichung für die Streuung einer ebenen Welle an einem Coulombschen Kraftzentrum hergeleitet hat.

Während für die Streuung unter kleinen Winkeln, d. h.

für kleine Werte von $\sin \frac{\Theta_t}{2}$ die Gordonsche Formel (32) unverändert übernommen werden kann, tritt für die Streuung unter größeren Winkeln an Stelle der Rutherfordschen Winkelabhängigkeit mit $\frac{1}{\sin^4 \frac{\Theta_t}{2}}$ für die gestreute Intensität

nach Mott²⁾ die Abhängigkeit

$$\frac{1}{\sin^4 \frac{\Theta_t}{2}} - \frac{v^2}{c^2} \frac{1}{\sin^2 \frac{\Theta_t}{2}}.$$

Dies hat zur Folge, daß an Stelle der Energie $(\Delta T_B)_a$ von § 2, wie sie durch (44) gegeben ist, und die, wie im mathematischen Anhang I gezeigt ist, hervorgeht aus dem Integral

$$\frac{\pi e^2 E^2}{2 m_0 v^2} N \Delta z \int_{\vartheta_a}^{\pi} \frac{\sin \vartheta (1 - \cos \vartheta) d\vartheta}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}} = \frac{2 \pi e^2 E^2}{m_0 v^2} N \Delta z \lg \frac{2}{1 - \cos \vartheta_a}$$

1) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. A **124**. S. 426. 1929; **135**. S. 429. 1932.

2) A. a. O. S. 451. Formel (6, 9).

hier

$$\begin{aligned}
 (\Delta T_B)_a &= \frac{\pi e^2 E^2}{2 m_0 v^3} N \Delta z \int_{\vartheta_0}^{\pi} \left(\frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}} - \frac{v^2}{c^2} \frac{1}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \right) \\
 &\quad \cdot \sin \vartheta (1 - \cos \vartheta) d\vartheta \\
 &= \frac{2\pi e^2 E^2}{m_0 v^3} N \Delta z \cdot \left\{ \lg \frac{2}{1 - \cos \vartheta_0} - \frac{v^2}{2c^2} (1 + \cos \vartheta_0) \right\}
 \end{aligned}$$

tritt, was sich für kleine Winkel ϑ_0 von dem Ausdruck (44) durch einen Zusatzterm

$$- \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^3} N \Delta z \cdot \frac{v^2}{2c^2}$$

unterscheidet. Es wird also hier statt (44)

$$(70) \quad (\Delta T_B)_a = \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^3} N \Delta z \left\{ \lg \frac{2m_0 v}{\hbar d} - \frac{v^2}{2c^2} \right\}.$$

Die übrigen Rechnungen von § 2 können unverändert übernommen werden, und man erhält für die totale Bremsung im relativistischen Fall analog zu (51)

$$(71) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta T &= \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^3} N \Delta z \sum_n f_n \left\{ \lg \frac{(2)m_0 v}{\hbar \omega_n} - \frac{1}{2} \lg \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{v^2}{2c^2} + \psi(1) - R \psi \left(1 + i \frac{eE}{\hbar v} \right) \right\} \cdot 1) \end{aligned} \right.$$

Diese Bremsformel geht im Grenzfall sehr kleiner Werte von $eE/\hbar v$ in die Bethe-Møllersche, für sehr große $eE/\hbar v$ in die Bohrsche Formel (2) über. Auch sie gilt, wie (51), unverändert für ein Atom mit mehreren Elektronen, wenn unter f_n und ω_n seine Oszillatorstärken bzw. Eigenfrequenzen verstanden werden.

Zusammenfassung

Die Bremsung rasch bewegter geladener Teilchen beim Durchgang durch Materie wird berechnet für den Fall, daß sich die Rückwirkung des bremsenden Atoms auf das gebremste Teilchen vernachlässigen läßt.

Es wird so für den relativistischen und nichtrelativistischen Fall eine Bremsformel hergeleitet, die für mit hinreichend großer Geschwindigkeit v bewegte Teilchen der Ladung E gilt und die die Resultate von Bethe und Møller einerseits und die von Bohr nach der klassischen Mechanik erhaltenen andererseits als Grenzfälle für sehr kleine, bzw. sehr große Werte von $eE/\hbar v$ enthält.

1) Wegen des Einklammers von 2 unter dem Logarithmus vgl. die Fußnoten auf S. 288 und S. 307.

Mathematischer Anhang

I. Zur Berechnung von (41) müssen wir bedenken, daß wegen der dort auftretenden Integration über Q , den Querschnitt des Zylinders vom Radius b_1 , im Integral über \mathbf{t}_1 und \mathbf{t}_2 nur solche Faktoren \mathbf{t}_1 und \mathbf{t}_2 eine Rolle spielen, deren x - und y -Komponenten die Größenordnung $1/b_1$ nicht übersteigen. Andererseits haben \mathbf{t}_1 und \mathbf{t}_2 den Betrag k_0 .

Wir denken uns also eine Kugel vom Radius k_0 geschlagen und auf dieser eine Kalotte ABC (vgl. Fig. 1), deren Radius d der Bedingung

$$\frac{1}{b_1} \ll d \ll k_0$$

genügen soll. Die hierzu notwendige Annahme $\frac{1}{b_1} \ll k_0$ ist wegen (15) und (16) erfüllt.

Dann liegen die Endpunkte der in (41) wesentlich vorkommenden Vektoren \mathbf{t}_1 und \mathbf{t}_2 sicher weit innerhalb der Kalotte ABC . Den Winkel AOB bezeichnen wir mit ϑ_0 und zerlegen nun die Integration über ϑ und φ in (41) in zwei Teile:

a) $\vartheta > \vartheta_0$: Hier läßt sich mit guter Näherung $(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_1) = (\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_2) = \cos \vartheta$ setzen; also:

$$[(\mathbf{e} - \mathbf{e}_1)^2]^{1+i\beta} [(\mathbf{e} - \mathbf{e}_2)^2]^{1-i\beta} = 4(1 - \cos \vartheta)^2,$$

und es wird

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\vartheta_0}^{\pi} \frac{1 - \cos \vartheta}{[(\mathbf{e} - \mathbf{e}_1)^2]^{1+i\beta} [(\mathbf{e} - \mathbf{e}_2)^2]^{1-i\beta}} \sin \vartheta d\vartheta \\ \simeq \frac{\pi}{2} \lg \frac{2}{1 - \cos \vartheta_0} \simeq \pi \lg \frac{2 m_0 v}{\hbar d},$$

da ϑ_0 ein sehr kleiner Winkel ist, so daß man setzen darf:

$$1 - \cos \vartheta_0 \simeq \frac{\vartheta_0^2}{2} \simeq \frac{1}{2} \left(\frac{d}{k_0} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{d \hbar}{m_0 v} \right)^2.$$

In derselben Näherung liefert die Integration über $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$ insgesamt einen Faktor $(2\pi)^4$, und es wird also:

$$(\Delta T_B)_a = \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^3} N \Delta z \lg \frac{2 m_0 v}{\hbar d},$$

wie in (44) behauptet, da wegen (42) $\frac{\hbar^2}{k_0^2 a'^2} = \frac{e^2 E^2}{v^3}$ ist.

β) $\vartheta < \vartheta_0$: Wir wollen hier statt des Vektors \mathbf{e} in (41) den Vektor $\mathbf{t} = k_0 \mathbf{e}$ einführen. In dem hier betrachteten Winkelbereich läßt sich die Kalotte ABC praktisch durch eine ebene Kreisfläche ersetzen, so daß man in (41) nur die Projektionen $\mathbf{t}'_1, \mathbf{t}'_2, \mathbf{t}'$ der Vektoren $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}$ auf die x - y -Ebene zu variieren braucht und ihre z -Komponenten als fest vorgegeben und gleich k_0 betrachten kann. Ferner gilt hier angenähert:

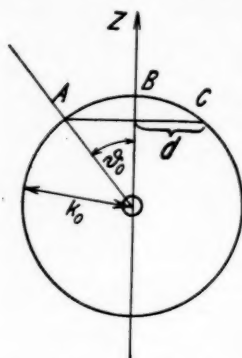


Fig. 1. Einteilung der Integration über die Richtungen des gestoßenen Elektrons

$$1 - \cos \vartheta = 2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \simeq \frac{1}{2} \frac{v'^2}{k_0^2}$$

und es wird also:

$$(\Delta T_B)_\beta = \frac{2 e^2 E^2}{m_0 v^2} \frac{N \Delta z}{(2\pi)^4} \int_Q d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{R}_2 \int e^{-i(\mathfrak{t}_1' \mathfrak{R}_1 - \mathfrak{t}_2' \mathfrak{R}_2)} d\mathfrak{t}_1' d\mathfrak{t}_2' \\ \cdot \int_K \frac{v'^2}{[(v' - \mathfrak{t}_1')^2]^{1-i\beta} [(v' - \mathfrak{t}_2')^2]^{1+i\beta}} d\mathfrak{v}',$$

wobei die Integration über \mathfrak{v}' über eine Kreisfläche vom Radius d zu erstrecken ist (durch K angedeutet).

An Stelle von \mathfrak{t}_1' und \mathfrak{t}_2' wollen wir nun zwei neue Vektoren $\mathfrak{B}_1 = \mathfrak{t}_1' - \mathfrak{v}'$ und $\mathfrak{B}_2 = \mathfrak{t}_2' - \mathfrak{v}'$ einführen. Dann wird

$$(\Delta T_B)_\beta = \frac{2 e^2 E^2}{m_0 v^2} \frac{N \Delta z}{(2\pi)^4} \int_Q d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{R}_2 \int_K \frac{e^{-i(\mathfrak{B}_1 \mathfrak{R}_1 - \mathfrak{B}_2 \mathfrak{R}_2)}}{(\mathfrak{B}_1^2)^{1-i\beta} (\mathfrak{B}_2^2)^{1+i\beta}} d\mathfrak{B}_1 d\mathfrak{B}_2 \\ \cdot \int_K e^{-i(\mathfrak{v}', \mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2)} v'^2 d\mathfrak{v}',$$

oder durch partielle Integration nach \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 :

$$(\Delta T_B)_\beta = \frac{2 e^2 E^2}{m_0 v^2} \frac{N \Delta z}{(2\pi)^4} \int_Q d\mathfrak{R}_1 d\mathfrak{R}_2 \int_K \frac{e^{-i(\mathfrak{B}_1 \mathfrak{R}_1 - \mathfrak{B}_2 \mathfrak{R}_2)}}{(\mathfrak{B}_1^2)^{1-i\beta} (\mathfrak{B}_2^2)^{1+i\beta}} (\mathfrak{B}_1 \mathfrak{B}_2) d\mathfrak{B}_1 d\mathfrak{B}_2 \\ \cdot \int_K e^{-i(\mathfrak{v}', \mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2)} d\mathfrak{v}.$$

Bei der Integration über \mathfrak{B}_1 und \mathfrak{B}_2 haben wir unter das Integral den Buchstaben K gesetzt, um anzudeuten, daß wegen der angenommenen Größenordnung von d der Wertebereich von \mathfrak{B}_1 und \mathfrak{B}_2 näherungsweise derselbe ist, wie der von \mathfrak{v}' , nämlich eine Kreisscheibe vom Radius d erfüllt. In derselben Näherung ist dann

$$\int_K e^{-i(\mathfrak{v}', \mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2)} d\mathfrak{v} = 2\pi^2 \delta(\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2),$$

wo δ die Diracsche δ -Funktion ist, und es wird

$$(\Delta T_B)_\beta = \frac{2 e^2 E^2}{m_0 v^2} \frac{N \Delta z}{(2\pi)^4} \int_Q d\mathfrak{R} \int_K \frac{e^{-i(\mathfrak{B}_1 \mathfrak{R} - \mathfrak{B}_2 \mathfrak{R})}}{(\mathfrak{B}_1^2)^{1-i\beta} (\mathfrak{B}_2^2)^{1+i\beta}} (\mathfrak{B}_1 \mathfrak{B}_2) d\mathfrak{B}_1 d\mathfrak{B}_2,$$

wie in (44a) behauptet, wenn man statt \mathfrak{B}_1 und \mathfrak{B}_2 die neue Bezeichnung \mathfrak{t}_1 bzw. \mathfrak{t}_2 einführt.

II. Wir wollen die Bezeichnung

$$J(\beta) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_Q d\mathfrak{R} \int_K \frac{e^{i(\mathfrak{t}_1 \mathfrak{t}_2 - \mathfrak{t}_1)} \left[(\mathfrak{t}_1 \mathfrak{t}_2) + \left(\frac{\omega_n}{v} \right)^2 \right]}{\left[\mathfrak{t}_1^2 + \left(\frac{\omega_n}{v} \right)^2 \right]^{1-i\beta} \left[\mathfrak{t}_2^2 + \left(\frac{\omega_n}{v} \right)^2 \right]^{1+i\beta}} d\mathfrak{t}_1 d\mathfrak{t}_2$$

einführen. Dann ist das letzte Integral von (49) gegeben durch $J(0) - J(\beta)$ und bekannt, sobald $J(\beta)$ für jeden Wert seines Arguments bekannt ist.

Wegen der Integration über Q' bezüglich R spielen in $J(\beta)$ nur Werte von $|t_1|$ und $|t_2|$ eine Rolle, die höchstens von der Größenordnung $1/b_1$ sind, so daß wir hier bezüglich t_1 und t_2 statt über K ohne merklichen Fehler über die ganze x - y -Ebene integrieren können. Wir können also auch schreiben:

$$J(\beta) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int dZ dZ' e^{\frac{i\omega_n}{v}(Z-Z')} \int_{Q'} d\Re \cdot \int \frac{e^{i[(k_x - k_x')X + (k_y - k_y')Y + k_z Z - k_z' Z']}}{(t^2)^1 + i\beta (t'^2)^1 - i\beta} (t\mathfrak{t}) d\mathfrak{t} d\mathfrak{t}',$$

wobei die Integration bezüglich \mathfrak{t} und \mathfrak{t}' über den ganzen Raum zu nehmen ist. Sei

$$\int \frac{e^{i(k_x X + k_y Y + k_z Z)}}{(t^2)^1 + i\beta} d\mathfrak{t} = F(\beta, X, Y, Z) = F(\beta)$$

und bezeichnen wir ferner

$$F(\beta, X, Y, Z') = F'(\beta),$$

so wird

$$J(\beta) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int dZ dZ' e^{\frac{i\omega_n}{v}(Z-Z')} \int_{Q'} \left\{ \frac{\partial F}{\partial X} \frac{\partial F'}{\partial X} + \frac{\partial F}{\partial Y} \frac{\partial F'}{\partial Y} + \frac{\partial F}{\partial Z} \frac{\partial F'}{\partial Z'} \right\} d\Re.$$

Nun ist mit $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$:

$$\begin{aligned} F(\beta, x, y, z) &= \int \frac{e^{i(t\mathfrak{r})}}{(t^2)^1 + i\beta} d\mathfrak{t} = \int_0^\infty k^2 dk \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \frac{e^{-ikr \cos \vartheta}}{k^2 + 2i\beta} \sin \vartheta d\vartheta \\ &= 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin kr}{kr} k^{-2i\beta} dk = \frac{4\pi}{r^{1-2i\beta}} \int_0^\infty \frac{\sin x dx}{x^{1+2i\beta}} \\ &= \frac{4\pi \operatorname{sh} \pi \beta}{i r^{1-2i\beta}} \Gamma(-2i\beta). \end{aligned}$$

Also mit Benutzung von

$$\Gamma(2i\beta) \Gamma(-2i\beta) = \frac{\pi}{2\beta \operatorname{sh} 2\pi\beta}:$$

$$\begin{aligned} J(\beta) &= \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^4} \operatorname{sh}^2 \pi \beta \frac{\pi}{2\beta \operatorname{sh} 2\pi\beta} (1 + 4\beta^2) \cdot 2\pi \\ &\cdot \int_{b_1}^\infty b db \int dZ dZ' e^{\frac{i\omega_n}{v}(Z-Z')} \frac{b^2 + ZZ'}{(b^2 + Z^2)^{\frac{3}{2} + i\beta} (b^2 + Z'^2)^{\frac{3}{2} - i\beta}}. \end{aligned}$$

Führt man die neuen dimensionslosen Variablen

$$\tau = \frac{b \omega_n}{v}, \quad \xi = \frac{Z}{b}, \quad \xi' = \frac{Z'}{b}$$

ein und ferner die Bezeichnung $\varepsilon = \frac{b_1 \omega_n}{v}$, so wird

$$J(\beta) = 2\pi \frac{1 + 4\beta^2}{4\pi\beta} \operatorname{th} \pi\beta \int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{d\tau}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi' d\xi e^{i\tau(\xi - \xi')} \cdot \frac{1 + \xi\xi'}{(1 + \xi^2)^{\frac{3}{2} - i\beta} (1 + \xi'^2)^{\frac{3}{2} + i\beta}}.$$

Nun ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\tau\xi}}{(1 + \xi^2)^{\nu + \frac{1}{2}}} d\xi = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos \tau\xi}{(1 + \xi^2)^{\nu + \frac{1}{2}}} d\xi = 2 \left(\frac{\tau}{2}\right)^{\nu} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} K_{\nu}(\tau). \quad (1)$$

Ferner ist

$$\begin{aligned} \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\xi e^{i\tau\xi}}{(1 + \xi^2)^{\nu + \frac{1}{2}}} d\xi &= 2 \int_0^{\infty} \frac{\xi \sin \tau\xi}{(1 + \xi^2)^{\nu + \frac{1}{2}}} d\xi = -2 \frac{d}{d\tau} \int_0^{\infty} \frac{\cos \tau\xi}{(1 + \xi^2)^{\nu + \frac{1}{2}}} d\xi \\ &= -2 \left(\frac{\tau}{2}\right)^{\nu} \frac{1}{\tau} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} \{ \tau K_{\nu}'(\tau) + \nu K_{\nu}(\tau) \} \\ &= 2 \left(\frac{\tau}{2}\right)^{\nu} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} K_{\nu-1}(\tau). \quad (2) \end{aligned}$$

Also wird

$$J(\beta) = 8\pi \frac{1 + 4\beta^2}{4\pi\beta} \operatorname{th} \pi\beta \frac{\Gamma^2\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2} + i\beta\right) \Gamma\left(\frac{3}{2} - i\beta\right)} \cdot \int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{d\tau}{\tau} \left(\frac{\tau}{2}\right)^{1+i\beta} \left(\frac{\tau}{2}\right)^{1-i\beta} \{ K_{1+i\beta}(\tau) K_{1-i\beta}(\tau) + K_{i\beta}(\tau) K_{-i\beta}(\tau) \}$$

und mit Benutzung von

1) $K_{\nu}(x)$ ist nach Watson (The Theory of Bessel functions, Camb. 1922; im folgenden als W. bezeichnet) S. 172 verwandt mit den Besselfunktionen vom Index ν .

2) W. S. 79.

$$\Gamma\left(\frac{3}{2} + i\beta\right) \Gamma\left(\frac{3}{2} - i\beta\right) = \frac{1 + 4\beta^2}{4} \frac{\pi}{\operatorname{ch} \pi \beta} \quad \text{und} \quad \Gamma^2\left(\frac{1}{2}\right) = \pi.$$

$$J(\beta) = 2\pi \frac{\operatorname{sh} \pi \beta}{\pi \beta} \int_0^\infty \tau d\tau \{K_{1+i\beta}(\tau) K_{1-i\beta}(\tau) + K_{i\beta}(\tau) K_{-i\beta}(\tau)\}.$$

Nun ist¹⁾

$$K_\mu(\tau) K_\nu(\tau) = 2 \int_0^\infty K_{\mu+\nu}(2\tau \operatorname{ch} t) \operatorname{ch}(\mu - \nu)t dt,$$

also

$$J(\beta) = 4\pi \frac{\operatorname{sh} \pi \beta}{\pi \beta} \int_0^\infty \cos 2\beta t dt \int_0^\infty \tau d\tau \{K_2(2\tau \operatorname{ch} t) + K_0(2\tau \operatorname{ch} t)\}$$

oder, wenn wir statt $\tau : x = 2\tau \operatorname{ch} t$ einführen

$$J(\beta) = \frac{\operatorname{sh} \pi \beta}{\beta} \int_0^\infty \frac{\cos 2\beta t}{\operatorname{ch}^2 t} dt \int_{2\epsilon \operatorname{ch} t}^\infty x dx [K_2(x) - K_0(x)].$$

Wir haben nun zu beachten, daß wegen (15)

$$\epsilon = \frac{b_1 \omega_n}{v} \ll 1$$

ist und müssen untersuchen, wie sich $K_2(x)$ und $K_0(x)$ für kleine Argumente verhalten. Es gilt für $x \ll 1$ ²⁾

$$K_0(x) \simeq -\lg \frac{x}{2},$$

$$K_2(x) \simeq \frac{2}{x^2}.$$

Da $x K_0(x)$ für kleine Werte von x verschwindet, dürfen wir also setzen

$$\int_{2\epsilon \operatorname{ch} t}^\infty x K_0(x) dx \simeq \int_0^\infty x K_0(x) dx = 1.$$

Denn es gilt ³⁾

$$\int_0^\infty x dx K_\nu(x) = \Gamma\left(\frac{2-\nu}{2}\right) \Gamma\left(\frac{2+\nu}{2}\right),$$

und wegen des im Integral über t auftretenden Ausdruckes $1/\operatorname{ch}^2 t$ kommen nur Werte von $\operatorname{ch}(t)$ von der Größenordnung 1 in Betracht, so daß auch stets $\epsilon \operatorname{ch} t \ll 1$ ist.

Dagegen wächst $x K_2(x)$ für kleine Werte von x stark an und wir müssen hier ein anderes Verfahren einschlagen. Wir setzen

1) W. S. 440.

2) W. S. 80.

3) W. S. 388.

$$\begin{aligned} \int_{2s \operatorname{ch} t}^{\infty} x K_1(x) dx &= \lim_{z \rightarrow 0} \int_{2s \operatorname{ch} t}^{\infty} \frac{K_2(\sqrt{x^2 + z^2})}{x^2 + z^2} x^3 dx \\ &= \lim_{z \rightarrow 0} \left\{ \int_0^{\infty} \frac{K_2(\sqrt{x^2 + z^2})}{x^2 + z^2} x^3 dx - \int_0^{2s \operatorname{ch} t} \frac{K_2(\sqrt{x^2 + z^2})}{x^2 + z^2} x^3 dx \right\}. \end{aligned}$$

Das erste Integral gibt $2K_0(z)$, denn es ist ¹⁾

$$\int_0^{\infty} \frac{K_v(\sqrt{x^2 + z^2})}{(x^2 + z^2)^{\frac{v}{2}}} x^{1+v} dx = 2^{\frac{v}{2}} \frac{\Gamma\left(1 + \frac{v}{2}\right)}{z^{\frac{v}{2} - 1}} K_{\frac{v}{2}}(z).$$

Zur Berechnung des zweiten dürfen wir für $K_2(\sqrt{x^2 + z^2})$ den für kleine Argumente gültigen Ausdruck

$$K_2(\sqrt{x^2 + z^2}) \simeq \frac{2}{x^2 + z^2}$$

gebrauchen. Das zweite Integral liefert also

$$2 \int_0^{2s \operatorname{ch} t} \frac{x^3 dx}{(x^2 + z^2)^2} = \lg \frac{(2s \operatorname{ch} t)^2 + z^2}{z^2} + \frac{z^2}{(2s \operatorname{ch} t)^2 + z^2} - 1$$

und mit Benutzung von $K_0(z) \simeq -\lg \frac{z}{2} - \gamma$ für $z \ll 1$ ²⁾

$$\begin{aligned} \int_{2s \operatorname{ch} t}^{\infty} x K_1(x) dx &= \lim_{z \rightarrow 0} \left\{ 2K_0(z) + \lg \frac{z^2}{(2s \operatorname{ch} t)^2 + z^2} - \frac{z^2}{(2s \operatorname{ch} t)^2 + z^2} + 1 \right\} \\ &= 2 \lg 2 - 2 \lg (2s \operatorname{ch} t) + 1 - 2\gamma = 1 - 2\gamma - 2 \lg s - 2 \lg \operatorname{ch} t. \end{aligned}$$

Also wird

$$J(\beta) = \frac{2 \operatorname{sh} \pi \beta}{\beta} \left\{ (1 - \gamma - \lg s) \int_0^{\infty} \frac{\cos 2\beta t}{\operatorname{ch}^2 t} dt - \int_0^{\infty} \frac{\cos 2\beta t}{\operatorname{ch}^2 t} \lg \operatorname{ch} t dt \right\}.$$

Führen wir statt t eine neue Integrationsvariable v ein durch $1 - 2v = \operatorname{th} t$ so wird

$$\int_0^{\infty} \frac{\cos 2\beta t}{\operatorname{sh}^2 t} dt = \int_0^1 v^{i\beta} (1-v)^{-i\beta} dv = \frac{\Gamma(1+i\beta) \Gamma(1-i\beta)}{\Gamma(2)} = \frac{\pi \beta}{\operatorname{sh} \pi \beta},$$

da

$$\int_0^1 v^p (1-v)^q dv = \frac{\Gamma(p+1) \Gamma(q+1)}{\Gamma(p+q+2)}$$

1) W. S. 417.

2) W. S. 80 (γ = Euler-Mascheronische Konstante = 0,577).

und

$$\int_0^{\infty} \frac{\cos 2\beta t}{\operatorname{ch}^2 t} \lg \operatorname{ch} t \, dt = - \int_0^1 v^{i\beta} (1-v)^{-i\beta} \lg 2 \sqrt{v(1-v)} \, dv$$

$$= - \frac{\pi\beta}{\operatorname{sh} \pi\beta} \left\{ \lg 2 + \frac{1}{2} [\psi(1+i\beta) + \psi(1-i\beta)] - 2\psi(2) \right\},$$

wo ψ die logarithmische Ableitung der Gammafunktion bedeutet, denn es ist

$$\int_0^1 v^p (1-v)^q \lg v \, dv = \frac{\partial}{\partial p} \int_0^1 v^p (1-v)^q \, dv$$

$$= \frac{\Gamma(p+1) \Gamma(q+1)}{\Gamma(p+q+2)} \{ \psi(p+1) - \psi(p+q+2) \}.$$

Also wird, wenn man berücksichtigt, daß $\psi(2) = 1 - \gamma$ ist,

$$J(\beta) = 2\pi \{ R\psi(1+i\beta) - \lg e + \lg 2 \}$$

und

$$J(0) - J(\beta) = 2\pi \{ \psi(1) - R\psi(1+i\beta) \}$$

wie in (50) behauptet.

Die vorliegende Arbeit geht in ihrem Ursprung auf einen Aufenthalt zurück, den mir der Ørsted-Fonds im Winter 1931/32 in Kopenhagen ermöglichte. Hrn. Prof. N. Bohr möchte ich für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und für viele anregende Diskussionen meinen wärmsten Dank aussprechen.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität,
8. Juli 1932.

(Eingegangen 25. November 1932)

Röntgenographische Untersuchungen des Mischkristallsystems Gold-Silber und Untersuchungen über seine Angreifbarkeit durch Salpetersäure¹⁾

Von M. Le Blanc und W. Erler

(Mit 4 Figuren)

Die Ergebnisse der Arbeiten von Le Blanc und Rössler²⁾, von Le Blanc, Richter und Schiebold³⁾, sowie von Le Blanc und Quenstädt⁴⁾, die die Annahme Tammanns⁵⁾ von einer normalen Verteilung der Atome bei Silberchlorid-Natriumchlorid wie auch bei Gold-Kupfermischkristallen nicht bestätigten und bezüglich der Resistenzgrenzen von den Resultaten Tammanns abwichen, ließen es wünschenswert erscheinen, mit den gewonnenen Erfahrungen weitere Untersuchungen an anderen Mischkristallen anzustellen. Als besonders geeignet dazu erwies sich das Gold-Silbermischkristallsystem. Die bisher an ihm angestellten und eigene neue Beobachtungen haben ergeben, daß unter keinen Umständen Verbindungen auftreten, sondern stets reine Mischkristalle vorliegen. Der Gitteraufbau ist der gleiche wie bei reinen Gold-Kupfermischkristallen. Es tritt nur der kubisch-flächenzentrierte auf. Allerdings war noch zu prüfen, ob die eine Komponente von einem geeigneten Reagens herausgelöst wird, ohne daß die andere angegriffen wird. Denn diese Eigenschaft ist für die Feststellung der Resistenzgrenzen notwendig.

Vorarbeiten⁶⁾

Ausgegangen wurde von dem besten käuflichen Feingold und Feinsilber, und diese wurden noch einer besonderen Reinigung unterworfen. Das im elektrischen Ofen getrocknete

1) Stark gekürzter Auszug aus der Dissertation von W. Erler, Leipzig 1932.

2) M. Le Blanc u. A. Rössler, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **143**. S. 1. 1925.

3) M. Le Blanc, K. Richter u. E. Schiebold, Ann. d. Phys. **86**. S. 929. 1928.

4) M. Le Blanc u. J. Quenstädt, Ztschr. f. phys. Chem. **150 A**. S. 321. 1930.

5) G. Tammann, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **107**. S. 188. 1919.

6) Genaue Einzelheiten sind in der Dissertation zu finden.

Metallpulver wurde in solchen Gewichtsverhältnissen eingewogen, daß sich, abgesehen von etwaigen Verlusten, die aber, wie spätere Analysen zeigten, völlig zu vernachlässigen waren, folgende Legierungen ergaben:

33,55 Gewichts-Prozente Ag	= 47,99 Mol-Prozente Ag ¹⁾		
35,35	"	"	= 49,99
37,24	"	"	= 52,03
41,19	"	"	= 56,15
43,19	"	"	= 58,15
43,34	"	"	= 58,30
44,30	"	"	= 59,25
45,07	"	"	= 60,00
47,15	"	"	= 62,00
47,69	"	"	= 62,50

Die Zusammensetzung ist so gewählt, daß der Beginn der Angreifbarkeit und ihr weiterer Verlauf genau studiert werden kann.

Wir haben uns der großen Mühe unterzogen, die Legierungen selbst herzustellen, weil es mißlich ist, mit fertig bezogenem Material zu arbeiten, über dessen Herstellungsart man natürlich nur unvollkommen unterrichtet ist. Die zu den Versuchen benutzten Legierungen wurden beim Guß in Gestalt von Reguli erhalten, die dann weiter zu Blechen von 0,08 mm Dicke ausgewalzt und in 10 mm breite und 60 mm lange Streifen geschnitten wurden. Diese Oberfläche von 600 mm² lag allen Versuchen zugrunde. Von der Homogenität des jeweils zu den Versuchen verwendeten Materials haben wir uns durch sorgfältige Prüfung überzeugt, eine notwendige Vorsichtsmaßnahme, die leider vielfach vernachlässigt wird.

Erwähnt sei, daß die abgeschreckten Reguli meist tropfenartig geformt waren und ihre Oberfläche leicht eingebogen. Die der Kugelform am ähnlichsten mit gleichmäßiger Oberfläche lieferten nach vorsichtigem, langsamen Auswalzen auf 0,08 mm Bleche von glatter, weder mit Rissen noch mit Löchern behafteten Oberfläche. Ein Teil von jeder abgeschreckten und gewalzten Legierung verblieb in diesem Zustand. Ein zweiter wurde zur Beseitigung eines etwaigen Kaltbearbeitungseffekts im Vakuum bei 810° etwa 30 Tage lang getempert und dann wieder abgeschreckt, während ein weiterer Teil 25 Tage lang getempert und dann während 14 Tagen langsam abgekühlt wurde.

$$1) \text{ Mol-Prozente Ag} = \text{Molenbrüche Ag} \cdot 100 = \frac{\text{Mole Ag}}{\text{Mole Au} + \text{Mole Ag}} \cdot 100.$$

Die getemperten Proben sahen im Gegensatz zu den glatten und glänzenden ungetemperten matt aus und waren senkrecht zur Walzrichtung leicht wellig verbogen, was auf den Ausgleich von Spannungen schließen läßt. Natürlich unterschieden sie sich auch durch ihre Weichheit. Kleine Erhebungen, wie sie Le Blanc, Richter und Schiebold (a. a. O.) zahlreich erhielten, waren nur ganz wenige zu beobachten. Während des Temperns wurden die Proben öfters gedreht, so daß sie in möglichst verschiedene Lagen kamen. Eine etwaige Saigerung des schwereren Metalls sollte dadurch unmöglich gemacht werden.

Mit stark silberhaltigen Legierungen angestellte vorläufige Lösungsversuche hatten eine quantitative Auslösung des Silbers nach einer Einwirkungsdauer von mindestens 1 Monat ergeben, wenn die Salpetersäure die Dichte 1,5 und eine Temperatur von 50° hatte. Es war danach vorauszusehen, daß die meisten Extraktionen sehr viel Zeit erfordern würden, zumal weitere Versuche dazu zwangen, die Konzentration der Säure niedriger zu halten, da sonst auch Gold mit angegriffen wurde. Wegen der Analysenmethoden und ihrer Anwendung auf die gegossenen Legierungen sei auf die Dissertation verwiesen.

Versuchsanordnung zur Bestimmung der Einwirkungsgrenzen

Die Wahl der Temperatur, bei der das Silber herausgelöst werden sollte, fand nach zwei Gesichtspunkten statt. Einmal war wegen Zeitersparnis eine rasche Auflösung, also eine hohe Temperatur, andererseits eine niedrige zu wünschen, da z. B. bei der Temperatur der Tammannschen Lösungsversuche wenig über 100°, ein Platzwechsel der Atome im Gitter bereits merklich ist.

An einem 56- und einem 50mol-%igen Mischkristall war bei Zimmertemperatur nach 14 Tagen noch kein Angriff erfolgt. Bei dem ersten war nach 60, bei dem zweiten nach 150 Tagen etwa 1% des ursprünglichen Silbergehalts in Lösung gegangen (auch dieser war also selbst bei der tiefen Temperatur nicht unangreifbar). Bei 50°C waren die Verhältnisse günstiger geworden. Trotzdem konnten auch hierbei manche Versuche erst nach 300 Tagen als beendet angesehen werden.

Um die Lösungsgeschwindigkeit zu vergrößern, wurde der chlorfreien Salpetersäure N_2O_5 zugesetzt.¹⁾ Eine Rührung unterblieb, da sie beim Silber wie beim Kupfer den Säure-

1) A. Klemene, Ztschr. f. Elektrochem. 32. S. 151. 1926.

angriff verzögert.¹⁾ Alle 14 Tage wurde die Säure erneuert, Salpetersäure von der Dichte 1,5 griff bei 49°C fast immer etwas Gold an, so daß solche von 1,42 angewandt wurde.

Um den von Le Blanc, Richter und Schiebold²⁾ beobachteten Einfluß der Säurekonzentration auf die Angreifbarkeit der Gold-Kupfermischkristalle an Gold-Silberlegierungen zu prüfen, wurde eine zweite Versuchsreihe mit Salpetersäure von der Dichte 1,32 angesetzt. N_2O_5 wurde hier ebenfalls zugegeben.

Jede Versuchsreihe bestand erstens aus je zwei Versuchen mit den abgeschreckten und zu 0,08 mm dicken Blechen ausgewalzten ungetemperten Legierungen von den auf S. 2 angegebenen Molzahlen, zweitens aus je zwei weiteren mit abgeschreckten, aber sodann getemperten und nachher langsam abgekühlten Legierungen. In der ersten Reihe mit der konzentrierten Säure wurden außerdem noch Versuche mit getemperten, danach nochmals abgeschreckten Legierungen vorgenommen.

Über einen Einfluß der Bearbeitung der Gußstücke sollten ferner folgende Versuche Aufschluß geben:

a) Die Schmelze mit dem Molenbruch 0,4999 wurde in eine Stäbchenform gegossen, abgeschreckt und mit Salpetersäure 1,42 behandelt. Sie war also nicht bearbeitet worden.

b) Zwei abgeschreckte und dann auf 0,08 mm Dicke ausgewalzte Proben mit dem Molenbruch 0,5999 wurden nach dem Tempern auf 0,01 bis 0,008 mm ausgeschlagen, danach die eine ungetempert, die andere nach 14tägigem Tempern und darauffolgendem Abschrecken mit der schwächeren Salpetersäure $d = 1,32$ extrahiert.

c) Zwei abgeschreckte Reguli der Legierung 0,5999 waren 30 Tage lang im Vakuum auf 810°C erhitzt worden, ehe sie abgeschreckt und ausgewalzt wurden. Letzteres geschah nur auf 0,12 mm, da die Bleche eine gewisse Sprödigkeit zeigten und bei weiterem Bearbeiten zu zerbrechen drohten.

In einem geräumigen durch einen Thermoregulator auf 49°C \pm 1° konstant gehaltenen Thermostaten, dessen Wasserfüllung ein mechanischer Rührer dauernd durchmischte, standen die mit Überwurfkappen bedeckten, großen Reagenzgläser, in denen sich etwa 2 g Legierung und 30 cm³ Salpetersäure befanden. Das Flüssigkeitsniveau im Thermostaten stand 3 bis 4 cm höher als im Reagenzglas. Nach 60 Tagen wurde zum ersten Male das Metallblech herausgenommen, im Vakuum bei

1) E. S. Hedges, J. of the Chem. Soc. London, März 1930. S. 561.

2) M. Le Blanc, K. Richter u. E. Schiebold, a. a. O. S. 935.

etwa 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zur Fortsetzung des Versuchs wieder in das mit neuer Säure gefüllte Reagenzglas gebracht. Weiterhin wurden die Wägungen nach 30 Tagen vorgenommen und damit fortgefahren, bis kein oder nur noch Spuren von Silber in Lösung gingen. Jedesmal wurde auch die gelöste Silbermenge analysiert und auf Gold geprüft.

Versuchsergebnisse

Einzelversuche

a) Das unbearbeitete, möglichst rasch abgekühlte Stäbchen 0,4999 verlor durch die Behandlung mit Salpetersäure $d = 1,42$ bei 49°C in 60 Tagen 0,38% des ursprünglichen Silbergehaltes, während weiterer 60 Tage noch 0,59%, also zusammen 0,97%. Damit schien nahezu ein Endzustand erreicht zu sein, denn in 30 Tagen lösten sich nunmehr nur noch 0,05%.

b) Aus beiden extrem dünn ausgeschlagenen Proben mit dem Molenbruch 0,5999 löste bereits Salpetersäure $d = 1,32$ nach 120 Tagen alles Silber. Die Blättchen waren allerdings zuletzt ganz zerfallen.

c) Auch die aus den zwei getemperten Reguli gewalzten Streifen von 0,12 mm Dicke waren teilweise zerfallen. Obwohl sie auch die Zusammensetzung 0,5999 hatten, waren nur insgesamt 76,6 und 75,8% Silber von Salpetersäure 1,42 herausgelöst worden. Ein Unterschied im Vergleich zu den nur getemperten und nicht nachträglich gewalzten Blättchen ist, wie vorweggenommen sei, nicht vorhanden.

Versuchsreihen

In den Tabellen 1—3 sind die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe mit Salpetersäure der Dichte 1,42, in 4 und 5 die der zweiten Reihe mit der Säure $d = 1,32$ aufgeführt. Zum Vergleich sind die von Tammann gefundenen Werte¹⁾ in Tab. 6 beigelegt. Die herausgelösten Mengen sind in Gewichts-Prozente des ursprünglichen Silbergehaltes umgerechnet. Die Anmerkung (Z) bedeutet einen teilweisen oder völligen Zerfall der Blättchen. Wenn sich Spuren kolloiden Goldes in der Lösung befanden, ist das durch + Au angegeben. Diese Versuche wurden nicht fortgesetzt. Ganz verworfen und gar nicht angeführt wurden solche, bei denen die Lösung durch Goldionen gelb gefärbt war.

1) G. Tammann, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 107. S. 51. 1919.

Tabelle 1

HNO₃ $d = 1,42$; $T = 49^{\circ}\text{C}$

Ungetempert

Mol. Ag	60	30	30	30	30	30	Summe
0,4798	0,08 0,11	0,15 0,08	0,11 0,00	+ Au 0,02			0,34 0,21
0,4999 GuB:	0,90 0,38	0,07	0,19 0,59	0,02 0,05			1,18 1,02
0,5207	4,02	0,75	0,21	0,00	0,03		5,01
0,5614	4,22	2,20	3,81	1,12	0,03		11,38
0,5813	20,51 22,87	3,34 2,03	4,19 2,17	+ Au 0,09			28,04 27,16
0,5831	27,85 25,79	20,91 5,33	2,75 0,00	0,01 0,02	1,80	0,11	51,52 33,05
0,5999	47,53 32,18	33,40 25,90	+ Au(Z) 19,88	11,12	0,31	(Z)	80,93 89,39
0,6200	81,52 70,88	14,38 19,10	4,04 9,50	0,00 0,50			99,94 99,98
0,6252	90,99	7,92	0,98				90,89

Tabelle 2

HNO₃ $d = 1,42$; $T = 49^{\circ}\text{C}$

30 Tage getempert, abgeschreckt

Mol. Ag	60	30	30	30	30	30	30	30	30	Summe
0,4798	0,26 0,30	0,16 0,21	0,07 0,05	0,09 0,02	0,11 0,09					0,69 0,67
0,4999	0,58 0,64	0,13 0,33	0,12 0,35	0,01 0,27	(Z) 0,18					0,84 1,77
0,5207	1,58	1,41	1,32	0,08						4,39
0,5614	3,14	4,25	1,78	1,00	0,12					7,15
0,5813	12,87	3,07	1,22	0,04	0,05	0,09				17,34
0,5831	15,29	6,32	0,19	0,98	0,12	0,00				22,90
0,5924	51,19 54,00	15,29 13,37	13,44	+ Au 14,98 + Au						79,92 82,35
0,5999	28,56	17,51	19,70	6,15	0,85	0,08				72,85
0,6200	29,80	17,05	18,99	18,10	4,02	5,98	3,93	1,09	0,62	99,58
0,6252	59,07		37,65		3,14					99,86

Tabelle 3

 HNO_3 $d = 1,42$; $T = 49^\circ \text{C}$; 25 Tage getempert, langsam abgekühlt

Mol. Ag	60	30	30	30	30	30	30	30	Summe
0,4798	0,12 0,24	0,08 0,02	0,21 0,04	0,08 0,00					0,48 0,30
0,4999	0,31	0,24	0,19	0,06					0,80
0,5207	3,32 3,01 (Beginn vgl. Tab. 5)	3,09 3,89	5,28 4,79	0,72 1,23 2,84	0,91 0,80 0,57	0,95 0,44 0,00	+ Au 0,46		14,27 14,62 7,52
0,5614	4,23 2,59	4,68 6,08	3,86 2,11	0,01 0,65	0,00 (Z) 0,06				12,78 11,49
0,5813	10,22 17,01	7,20	1,20	0,04	0,00				35,67
0,5831	20,11 18,30	5,00 6,25	1,80 2,96	1,71 1,67	2,10 0,44	0,38 0,00	0,08 0,07		31,18 29,69
0,5999	13,90 34,80	35,18 2,11	19,28 21,09	9,99 10,20	0,43 0,74	0,58 0,69	0,35 0,82	0,00	79,71 70,45
0,6200	38,99 40,17	22,89 27,68	28,74 23,15	2,03 1,58	4,14 2,21	0,08 2,76	2,71 1,82	0,44 0,74	100,02 100,11
0,6252	62,91		32,45		4,02	nicht zu Ende geführt			99,38

Tabelle 4

 HNO_3 $d = 1,32$; $T = 49^\circ \text{C}$

Ungetempert

Mol. Ag	60	30	30	30	30	30	30	Summe
0,4999	2,01	0,61	0,03	0,10	0,13	0,07		2,95
0,5207	3,11 4,33	1,70 1,29	0,79 0,82	1,51 0,44	0,41 0,01	0,28 0,00	0,11	7,91 6,89
0,5614	8,28	3,08	0,81	0,68	0,92	0,08		13,85
0,5831	18,12	16,87	0,46	0,55	0,61	0,19	0,05	36,85
0,5999	32,18 31,20	23,84 25,79	19,86 15,21	2,02 0,84	0,56 2,33 (Z)	0,11	0,03	78,60 75,37
0,6200	66,20	20,77	3,43	3,96	4,73	0,20		99,29
0,6252	67,60	22,84	9,06	0,05				99,55

Die Werte der Tabellen 1—5 sind in ein Koordinatensystem eingetragen worden, dessen Abszisse die Zusammensetzung der Legierungen in Molenbrüchen und dessen Ordinate

Tabelle 5

 HNO_3 $d = 1,32$; $T = 49^\circ \text{C}$; 25 Tage getempert, langsam abgekühlt

Mol. Ag	60	30	30	30	30	30	30	30	Summe
0,4999	1,38	0,79	0,80	0,29					3,26
0,5207	2,34	1,99	0,00						4,33
	2,05	1,81	0,25	Weiterbehandlung vgl. Tab. 3					4,11
0,5614	2,11	0,99	1,84						4,94
	1,08	1,81	0,95	1,13	0,07				5,04
0,5831	7,22	6,34	4,19	2,87	2,62	0,23	0,00		23,47
0,5924	7,01	5,69	2,35	2,40	2,02	0,93	0,07		20,47
0,5999	13,95	14,10	3,19	0,77	0,21	0,00	0,12	0,07	32,22
	13,61	10,67	5,90	1,08	0,06	0,85	0,39	0,28	31,26
0,6200	21,01		29,80		24,15	13,02	12,16		100,14

Tabelle 6

 HNO_3 $d = 1,3$; siedend, ungetempert; 41 Std. getempert bei 820°C

Mol. Ag	Std.	% Ag	Std.	% Ag
0,7324	9,5	100	9,5	100
0,6902	15,5	100	9,5	100
0,6464	15,5	99	9,5	99
0,5985	15,5	77	15,5	50
0,5480	40,5	60	40,5	31
0,4954	40,5	6,1	40,5	3,0

die Menge des herausgelösten Silbers in Hundertteilen des ursprünglichen Silbergehaltes angeben (Fig. 1). Außerdem sind die von Tamman gefundenen Werte (aus Tab. 6) mit \times und o eingezeichnet worden.

Fast alle Versuche wurden doppelt ausgeführt, wobei besondere Sorgfalt auf genaues Einhalten gleicher Versuchsbedingungen gelegt wurde. Dennoch läßt die Übereinstimmung mitunter auch bei den getemperten Proben zu wünschen übrig und zwar besonders in den Fällen, bei denen eine ziemlich erhebliche Silberauflösung stattfand. Es gab auch Überschneidungen. Die innerhalb der Analysenfehler liegende Inhomogenität kann nicht die Ursache für diese Unstimmigkeiten sein.

Es war auffallend, daß die schwächere Säure die ungetemperten wie die getemperten Legierungen 0,4999 erheblich mehr angriff als die stärkere, und zwar lag der Hauptangriff — wie übrigens bei allen Versuchen — innerhalb der ersten 120 Tage. Eine andere Besonderheit trat bei den silberreichen Präparaten hervor. Diese zeigten, wenn sie getempert worden

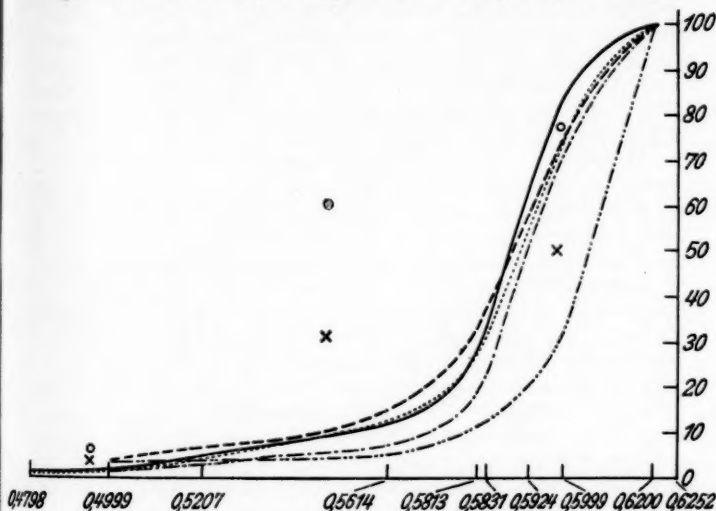


Fig. 1.

- vgl. Tab. 1, HNO_3 $d = 1,42$, $T = 49^\circ$, ungetempert;
- - - vgl. Tab. 2, HNO_3 $d = 1,42$, $T = 49^\circ$, 30 Tage getempert, abgeschreckt;
- vgl. Tab. 3, HNO_3 $d = 1,42$, $T = 49^\circ$, 25 Tage getempert, langsam abgekühlt;
- - - vgl. Tab. 4, HNO_3 $d = 1,32$, $T = 49^\circ$, ungetempert;
- - - vgl. Tab. 5, HNO_3 $d = 1,32$, $T = 49^\circ$, 25 Tage getempert, langsam abgekühlt;
- vgl. Tab. 6, Tammanns Versuche, ungetempert;
- × vgl. Tab. 6, Tammanns Versuche, 41 Std. getempert

waren, eine größere Resistenz gegenüber Salpetersäure von der Dichte 1,32. Aber diese anscheinend größere Resistenz besteht vielleicht nur in einer sehr verlangsamten Herauslösung und wir würden möglicherweise, wenn wir viel länger als 240 Tage gewartet hätten, zu demselben Endzustand gekommen sein. Zu betonen ist, daß bei allen Versuchen, soweit die Auflösung nicht hundertprozentig ist, ein wirklicher End-

zustand nicht erreicht wird. Ein plötzliches Wiederansteigen der Löslichkeit nach fast völliger Konstanz wurde verschiedentlich beobachtet, wenn nur lange genug gewartet worden war. Ähnliche Erfahrungen, nur weniger ausgeprägt, wurden auch bei der Salpetersäure von 1,42 beobachtet. Im übrigen war der Einfluß der Konzentration der Säure, deren Unterschied ja auch nicht sehr groß war, nicht wesentlich. Die raschere Herauslösung des Silbers aus den gewalzten, ungetemperten Proben kann auf den Einfluß der Kaltbearbeitung zurückgeführt werden. Daß der Walzeffekt durch das Tempern nach dem Walzen wieder verschwand, steht in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen.

Bei den Versuchen von Le Blanc, Richter und Schiebold¹⁾ an Gold-Kupfermischkristallen wurde durch Walzen nach dem Tempern die Löslichkeit von 4,99 auf 72,41% Kupfer erhöht. Dieser Unterschied trat in der Gold-Silberreihe nicht auf. Auch kann man hier kaum von einer ausgeprägten, durch Tempern bewirkten Veredelung sprechen. Man soll daher den Satz, daß durch nachträgliche Kaltbearbeitung die durch Tempern bewirkte Veredelung wieder aufgehoben wird²⁾, nur mit Vorsicht anwenden. So entzog die Säure 1,42 den Blättchen (c), die aus den getemperten Reguli gewalzt worden waren (S. 4 und 5), 75,8 bzw. 76,6% Silber. Von den anderen Legierungen des Molenbruches 0,5999 gaben die nach dem Walzen getemperten 72,85, 79,71 und 70,45, die lediglich gewalzten und gar nicht getemperten 80,93 und 89,39% Silber ab, also keine wesentlich andere Menge.

Anders liegt der Fall bei den nach dem Tempern extrem dünn ausgeschlagenen Folien (b) dieses Molenbruchs, die schon in der Säure 1,32 eine stärkere Angreifbarkeit zeigten, wie sie auch Tammann an ebensolchen Gold-Kupferfolien gefunden hatte. Hervorgehoben werden muß aber, daß jene völlig zerfallen waren.

Nach dem Vorerwähnten ergibt sich aus dem Verlauf der Kurven unter Berücksichtigung der wenn auch sehr langen, so doch zeitlich immer noch beschränkten Versuchsdauer nunmehr Folgendes:

Der Beginn der Angreifbarkeit liegt durchweg schon bei erheblich kleineren Molenbrüchen Silber als 0,5000. Praktisch völlig herausgelöst wird das Silber bei allen Gold-Silberlegierungen mit dem Molenbruche 0,6200, jedoch noch nicht bei 0,5999. Je kürzere Zeit der Versuch dauert oder je

1) M. Le Blanc, K. Richter u. E. Schiebold, a. a. O. S. 936.

2) G. Tammann, Z. f. Elektroch. 35. S. 22. 1929.

niedriger die Temperatur ist, desto mehr wird sich die Grenze der Angreifbarkeit nach einem höheren Molgehalt des angreifbaren Metalls verschieben und kann dann zufällig auch gerade auf einen Molgehalt von 0,50 fallen. In analoger Weise wird die Grenze der völligen Herauslösung von der Zeitdauer des Versuchs abhängen.

Mit steigendem Silbergehalt, schon unterhalb des Molenbruchs 0,48 beginnend, nimmt die Angreifbarkeit allmählich zu. Erst vom Molenbruch 0,57 etwa an wächst sie plötzlich beträchtlich. Der Anstieg erfolgt also nicht proportional dem ansteigenden Silbergehalt. Dieser Beginn der stärkeren Angreifbarkeit ist, wie der Kurvenverlauf zeigt, nicht besonders exakt festlegbar, dafür aber weniger abhängig von der Versuchsdauer. Es ist natürlich Geschmackssache, ob man dieses Gebiet als Resistenzgrenze bezeichnen will. Gleichgültig nun, ob man den Beginn der Angreifbarkeit überhaupt oder den Beginn der stärkeren Angreifbarkeit als Resistenzgrenze festlegen will, in keinem Fall liegt diese bei einem einigermaßen genauen Vielfachen von $\frac{1}{8}$ Mol Silber. Von der Gültigkeit eines $n/8$ -Mol-„Gesetzes“ kann also keine Rede sein.

Diese Resultate über die Angreifbarkeit der Gold-Silbermischkristalle stehen in bemerkenswerter Übereinstimmung mit denen, die von Le Blanc, Richter und Schiebold (a. a. O.) bei den Gold-Kupferlegierungen erhalten wurden. Hier wie dort ergab sich ein geringer Angriff der unedleren Komponente bei einem Molenbruch der unedleren Komponente unterhalb 0,50 und ein stark einsetzender Angriff bei etwa 0,57, bzw. zwischen 0,55 und 0,60.

In einer nach Abschluß unserer Versuche erschienenen Arbeit wird von R. Glocker¹⁾ eine Berechnung der Resistenzgrenze für Raumgitter mit statistischer Verteilung der beiden Atomarten gegeben. Er kommt zu dem Schluß, daß bei einem etwas geringeren Gehalt als 50 Atom-Prozent der edlen Komponente der Lösungsvorgang plötzlich einsetzt. Er findet dies in bestem Einklang mit den oben erwähnten Ergebnissen an den Gold-Kupferlegierungen. Desgleichen wird, wie wir jetzt sehen, sein Schluß bestätigt durch die vielleicht noch beweiskräftigeren Resultate an den Gold-Silbermischkristallen. Allerdings setzt der plötzliche Lösungsangriff nicht bei einem *etwas* geringeren, sondern bei einem *merklich* geringeren Gehalt als 50%, nämlich bei etwa 43% ein. Hier wird also der Beginn der stärkeren Angreifbarkeit als Resistenzgrenze bezeichnet.

1) R. Glocker, Ann. d. Phys. [5] 14. S. 40. 1932.

Die in den Abbildungen angedeuteten Krümmungen am Ende des oberen Kurvenverlaufes sind willkürlich; sie können aus den vorliegenden Versuchsergebnissen nicht entnommen werden.

Es ist auffällig, daß die quantitative Herauslösung des Silbers aus der Legierung 0,6200 oder die teilweise aus 0,5999 sehr viel längere Zeit in Anspruch nahm als die Entziehung des Silbers der Legierung 0,6252, obwohl der Unterschied in den Goldgehalten doch nur gering ist.

Da durch zu rasches Abkühlen aus der Schmelze oder von den Temperaturen, auf die die Präparate angelassen worden waren, die Einstellung eines sich etwa erst bei tieferen Temperaturen ausbildenden Zustandes verhindert worden sein könnte, waren Versuche mit Legierungen, die nach dem Tempern während 14 Tagen langsam abgekühlt worden waren, angestellt worden. Doch unterschied sich deren Verhalten nicht von dem der anders behandelten.

Der Einfluß der Konzentration der Säure war nicht wesentlich.

Die Ergebnisse, die in dieser Arbeit erhalten wurden, lassen sich mit denen Tammanns (Tabelle 6) nicht vergleichen. Diese waren von zu kurzer, zudem noch untereinander verschiedener Dauer, während jene bis zu einem gewissen, gleichmäßigen Endzustand geführt worden waren. Außerdem war hierbei eine wesentlich niedrigere Versuchstemperatur angewendet worden. Dadurch blieb ein Platzwechsel der Atome im Gitter soweit eingeschränkt, daß er praktisch ohne Auswirkung war.

Röntgenographische Untersuchungen

Wegen der Einzelheiten der angewandten Methode und der Messungen sei auf die Dissertation verwiesen. Wir können uns hier auf folgende Angaben beschränken. Die Übereinstimmung des Wertes der Gitterkonstanten des Kupfers mit dem von Ageew, Hansen und Sachs¹⁾ gefundenen ist auch bei den Gitterdimensionen des Goldes, Silbers und der Mischkristalle vorhanden, die Sachs und Weerts²⁾ ebenfalls mit einer größeren Genauigkeit als der bisher erzielten bestimmt haben. Wie Gold und Silber geben auch deren Mischkristalle stets nur die Interferenzen eines einzigen, kubischen, flächenzentrierten Gitters, dessen Maße sich mit der Zusammensetzung des Materials ändern. Ein Obergitter aus den sogenannten

1) N. Ageew, M. Hansen u. G. Sachs, *Z. f. Phys.* **66**. S. 350. 1930.
2) G. Sachs u. J. Weerts, *Z. f. Phys.* **60**. S. 481. 1930.

„Verbotenen Linien“ oder „Überstrukturlinien“¹⁾, die bei normaler Atomverteilung gefordert werden müssen, ist nicht vorhanden. In Tabelle 7 (hier nicht wiedergegeben) ist der Logarithmus des Ausdrucks $\frac{\lambda Q}{2 \sin \vartheta/2}$ für die bezeichneten Interferenzen angeführt, woraus die Konstanten der Gold-Silbermischkristallreihe berechnet sind, und in Fig. 2²⁾ sind diese mit denen von Sachs und Weerts (punktierte Kurve) verglichen. Die Konstante von Gold geben genannte Autoren mit 4,0695, 4,0702 und 4,0704 ÅE an. In den Grenzen dieser Genauigkeit stimmen beide Kurven überein. Doch bedingen unsere Werte eine etwas andere, aber ebenfalls parabelförmige Kurve. Das Minimum liegt hier nicht schon beim Molenbruch 0,30, sondern weit näher der 50 mol-% igen Legierung. Die Gitterkonstante dieser Legierung paßt nur ungenau, wenn auch innerhalb der Fehlergrenzen, in die Kurve hinein. Da aber mehrere Aufnahmen zweier verschiedener Güsse übereinstimmend den Wert für 0,50 stets niedriger als den der Legierungen 0,48 und 0,52 ergaben, wird diese Abweichung besonders angegeben.

L. S. Ornstein und Ch. van Geel³⁾, die an der Gold-Silbermischkristallreihe den Halleffekt gemessen haben, weisen auf die Beziehung desselben zu den Gitterdimensionen hin. Die von ihnen angegebenen Hallkoeffizienten wurden nun auch zu den von uns gefundenen Werten der Gitterkonstanten in Beziehung gesetzt. (Fig. 3, durch \times bezeichnete Punkte), wie dies Ornstein und van Geel mit den von Sachs und Weerts gemessenen Parametern (Fig. 3, durch \cdot bezeichnete Punkte) getan haben. Dabei ergab sich die gleiche lineare Abhängigkeit, die mit den Werten von Sachs und Weerts erhalten worden war. Die durch eine so große Zahl von Punkten verhältnismäßig genau festgelegte Gerade gestattet, die einzelnen Hallkoeffizienten bis zu einem gewissen Grade zu korrigieren. Während Ornstein und van Geel die in Fig. 4 punktierte Parabel finden, liegen die zu unseren Gitterkonstanten gehörigen Hallwerte auf der ausgezogenen Parabel, die aber auch aus den von Ornstein und van Geel experimentell bestimmten Werten gefunden werden kann, wenn man dem Wert für 37,8 Atom-Prozente Silber eine größere Unsicherheit als den

1) M. Le Blanc, K. Richter u. E. Schiebold, a. a. O. S. 965; C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. 78. S. 439. 1925; 82. S. 449. 1927.

2) In den Figg. 2 und 4 gehören die punktierten Kurven zu den \circ Werten, die ausgezogenen Kurven zu den \times Werten.

3) L. S. Ornstein u. Ch. van Geel, Z. f. Phys. 72. S. 488. 1931.

anderen beimißt. Dies scheint insofern berechtigt, als dieser sowohl aus der Geraden wie auch aus der von Ornstein und van Geel gewählten Parabel weit herausfällt. Die besonders starke Abweichung der letzteren von dem gemessenen Werte für reines Gold ist nicht so wahrscheinlich. Vielmehr dürften gerade die Bestimmungen an den reinen Metallen mit einem

Fig. 3

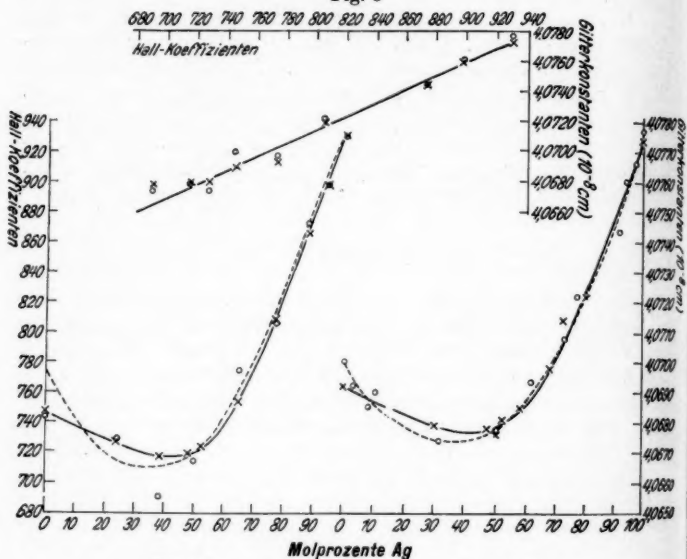


Fig. 4

Fig. 2

geringeren Fehler behaftet sein als die an ihren Legierungen, da deren Eigenschaften, besonders ihre Homogenität, sehr stark von der Art ihrer Herstellung¹⁾ abhängig sind.

Die durch Walzen deformierten und nicht wieder getemperten Proben sollten verbreiterte oder gar nicht aufgespaltene Ringe zeigen.²⁾ Doch war bei diesen, vielleicht weil sie einige Wochen (bei Zimmertemperatur) gealtert waren, das Dublett aufgespalten. Durch Laueaufnahmen mittels Durchstrahlung konnte festgestellt werden, daß die gegossenen, abgeschreckten Kügelchen aus sehr wenigen Kristallen von

1) L. S. Ornstein u. Ch. van Geel geben hierüber nichts an.

2) U. Dehlinger, Z. f. Kristall. 65. S. 615. 1927.

mindestens 0,1 mm Größe, vielleicht sogar aus Einkristallen bestanden. Wenn man die gewalzten, ungetemperten Blättchen während der Röntgenaufnahme nicht drehte, bildeten auch diese statt der Ringe Lauepunkte ab.

Es soll noch erwähnt werden, daß die Winkeldifferenz zwischen den α_1 - und α_2 -Interferenzstrahlen der Ordnung 511 (333)

beim Silber 43' 20" und

beim Gold 45' 50"

beträgt. Dehlinger¹⁾ gibt für Silber 59' an, was rechnerisch auch bei Annahme eines sehr ungenauen Gitterparameterwertes nicht gefunden werden kann, als Fehler einer Röntgenaufnahme aber in solcher Höhe auch kaum zu erklären ist. Die entsprechende Differenz beim 422 α -Dublett ist etwa 21' 0" bzw. 21' 20".

Zusammenfassung

Die 200—300 Tage dauernden Untersuchungen über die Löslichkeit von Gold-Silbermischkristallen in Salpetersäure von der Dichte 1,32 und 1,42 bei 49° C, in der reines Gold unlöslich ist, haben gelehrt, daß schon Legierungen mit einem Silbergehalt unter 48 Mol-% etwas Silber verlieren. Die Angreifbarkeit steigt dann mit zunehmendem Silbergehalt zunächst allmählich bis etwa 57 Mol-% Silber, um weiterhin ziemlich plötzlich erheblich zuzunehmen und bei einem %-Gehalt von höchstens 62 hundertprozentig zu werden. Der Anstieg der Angreifbarkeit geht also nicht proportional mit dem zunehmenden Silbergehalt vor sich. Zu betonen ist, daß bei allen Versuchen, soweit die Auflösung nicht hundertprozentig ist, ein wirklicher Endzustand nicht erreicht wird.

Ob man den Beginn der Angreifbarkeit überhaupt oder den der stärkeren Angreifbarkeit als Resistenzgrenze bezeichnen will: in keinem Fall liegt sie bei einem einigermaßen genauen Vielfachen von $\frac{1}{8}$ Mol Silber. Von der Gültigkeit eines n/8-Mol.-Gesetzes kann keine Rede sein.

Die Bearbeitung erhöht die Geschwindigkeit der Silberauflösung und kann dadurch zu einer Verschiebung der Einwirkungsgrenzen führen. Durch Tempern verschwindet der Effekt.

Aus der Schmelze rasch abgekühlte Legierungen sind homogen und bestehen aus einem Einkristall oder aus nur

1) U. Dehlinger, a. a. O. S. 628.

ganz wenigen großen Kristallen. Sie verhalten sich ungetempert genau so wie nach langem Tempern.

Die röntgenographischen Untersuchungen über den Feinbau der Gold-Silbermischkristalle bestätigen, daß diese Legierungen eine lückenlose Mischkristallreihe darstellen. Sie sprechen gegen die Annahme einer „normalen“ Verteilung der Atome im Raumgitter im Sinne Tammanns.

Die Befunde von Sachs und Weerts, daß das Vegardsche Additivitätsgesetz nicht gilt, und daß die Parameterwerte auf einer Parabel liegen könnten bestätigt werden. Aus dem Verlauf der Parabel ist jedoch zu schließen, daß die kleinste Gitterkonstante nicht einem Mischkristall mit etwa 30, sondern einem mit annähernd 50 Mol-% Silber zukommt.

Die Resultate dieser Arbeit stehen mit denen der früheren zu Beginn erwähnten Arbeiten, die im Leipziger Institut über Mischkristalle ausgeführt worden sind, in gutem Einklang.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen 4. Dezember 1932)

Schallabsorption in mehratomigen Gasen

Von H. O. Kneser

(Mit 5 Figuren)

Inhalt: Die endliche Einstelldauer des thermischen Gleichgewichts bewirkt in mehratomigen Gasen nicht nur Dispersion, sondern auch Absorption des Schalles. Unter diesem Gesichtspunkt kann das gesamte experimentelle Material über Schallabsorption (z. T. quantitativ) gedeutet werden.

Das Problem der Schallabsorption befindet sich seit langem in einem wenig befriedigenden Stadium: Die von Kirchhoff, Stokes, Rayleigh und Jeans auf Grund der klassischen Mechanik der Kontinua entwickelte Theorie¹⁾ führt zu Resultaten, die mit dem recht reichhaltigen experimentellen Material durchaus nicht in Einklang sind; die gemessenen Absorptionswerte sind ausnahmslos größer, z. T. um das Hundertfache und mehr, und zeigen eine ganz andere Frequenzabhängigkeit, als man auf Grund der klassischen Theorie erwarten sollte. Die Faktoren, die diese für die Schallabsorption verantwortlich macht, nämlich innere Reibung und Wärmeleitung²⁾ reichen also offenbar nicht aus, um die experimentellen Befunde zu erklären. Es liegt nahe, einen weiteren Einfluß in derselben Erscheinung zu suchen, die, wie kürzlich festgestellt³⁾, Dispersion des Schalles verursacht. Im folgenden wird gezeigt werden, daß unter diesem Gesichtspunkt sich in der Tat fast alle vorliegenden Daten der Schallabsorption innerhalb der Meßfehlergrenzen quantitativ deuten lassen.

1) Zusammenfassende Darstellung z. B. bei Lord Rayleigh, *Theory of Sound* 2. S. 100ff. Cambridge 1896.

2) Wärmestrahlung bewirkt, wie Lord Rayleigh gezeigt hat (Scientif. Pap. 4. S. 376. Cambridge 1903), keine nennenswerte Absorption. Ein weiterer Faktor, den Jeans (Dynamical Theory of Gases S. 302. Cambridge 1904), allerdings auf Grund unzureichender Voraussetzungen, berechnet hat, ist mit in dem hier zu diskutierenden enthalten.

3) H. O. Kneser, *Ann. d. Phys.* [5] 11. S. 777. 1931.

Theorie

Das Zustandekommen von Schalldispersion ist folgendermaßen zu verstehen: In Gasen, deren Energieinhalt zu einem nennenswerten Teil aus Schwingungsenergie besteht, ist im Gleichgewichtszustand die Konzentration (d. h. die Anzahl pro Mol) der angeregten (d. h. schwingenden) Moleküle nur von der Temperatur abhängig. Die Temperaturschwankungen beim Auftreten einer adiabatischen Schallwelle haben also Schwankungen der Konzentration zur Folge, vorausgesetzt, daß nur Gleichgewichtszustände durchlaufen werden. Dies ist, wie die erwähnten Versuche zeigen, bei hochfrequenten Schallwellen nicht der Fall; vielmehr ist dann die Dauer einer Periode zu kurz, als daß das Gleichgewicht sich auf den plötzlich veränderten Zustand einstellen kann. Die Amplituden der Konzentrationsschwankung werden c. p. immer geringer, je kleiner die Schwingungsdauer der Schallwelle im Vergleich mit der Einstelldauer des Energiegleichgewichtes ist. Im Grenzfall unendlich hoher Frequenz weicht die Konzentration überhaupt nicht mehr vom Mittelwert ab, d. h. es wird trotz Temperaturerhöhung (oder -erniedrigung) keine Schwingungsenergie mehr aufgenommen (oder abgegeben), die Moleküle betätigen keine Schwingungsfreiheitsgrade, die spezifische Wärme (bei konstantem Volumen, C) erscheint verkleinert bis auf den Anteil der übrigen Freiheitsgrade (C_a), die Schallgeschwindigkeit (V) dementsprechend vergrößert.

Die vollständige Dispersionsformel lautet:

$$(1) \quad V^2 = \frac{p}{\varrho} \left(1 + R \frac{C + \omega^2 \beta^2 C_a}{C^2 + \omega^2 \beta^2 C_a^2} \right).$$

Mit den Grenzwerten für V :

$$(2) \quad V_0^2 = \frac{p}{\varrho} \left(1 + \frac{R}{C} \right) \quad \text{und} \quad V_\infty^2 = \frac{p}{\varrho} \left(1 + \frac{R}{C_a} \right)$$

für $\omega = 0$ und $\omega = \infty$ ¹⁾ (p = Druck; ϱ = Dichte; ω = Kreisfrequenz der Schallwelle; β = Einstelldauer des Gleichgewichtes). Der steilste Anstieg der Dispersionskurve und ihr Wendepunkt liegt bei der Frequenz

$$(3) \quad \nu_w = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{C}{C_a}.$$

1) Vgl. H. O. Kneser, *Ann. d. Phys.* [5] **11**. S. 770. 1931. Das Problem der Schalldispersion wurde unter verschiedenen Gesichtspunkten behandelt von H. A. Lorentz, *Arch. Néerland* **16**. S. 1. 1881; A. Einstein, *Ber. d. Berl. Akad.* S. 380. 1920; K. F. Herzfeld u. F. O. Rice, *Phys. Rev.* **31**. S. 691. 1928; D. G. Bourgin, *Phil. Mag.* **7**. S. 821. 1929; P. S. H. Henry, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **28**. S. 249. 1932.

Dieselbe Ursache, nämlich die verzögerte Einstellung des Energiegleichgewichtes, bewirkt nun — wie Henry gezeigt hat¹⁾ — auch Schallabsorption. Man versteht dies am besten an Hand eines Gedankenexperimentes: Wir denken uns in einen wärmedicht umschlossenen, gasgefüllten Zylinder plötzlich im Zeitpunkt t_1 einen Kolben hineingestoßen. Der Gesamtenergieinhalt des Gases pro Mol (E) steigt dadurch momentan an (Fig. 1), nicht aber die innere (Schwingungs-) Energie (E_i), welche den neuen Gleichgewichtswert allmählich anstrebt ($1/e$ -Wertszeit = β); $E - E_i = E_a$ ist durch die schraffierte Fläche gegeben. Ein bestimmter temperaturunabhängiger Bruchteil von E_a ²⁾ ist Translationsenergie der Moleküle. Der

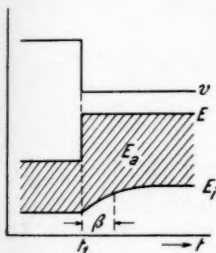


Fig. 1. Zeitabhängigkeit von E_i u. E_a bei einer plötzlichen Zustandsänderung

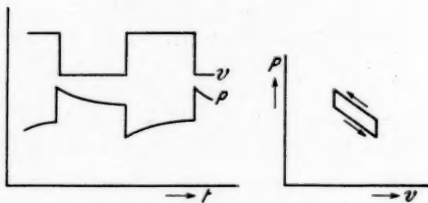


Fig. 2. Zusammenhang von p und v bei raschem, periodischem Zustandswechsel

Druck (p) des Gases ist proportional zu dieser, also auch zu E_a . Wird die Kompression nach Ablauf einer Zeit, die mit β vergleichbar ist, rückgängig gemacht, so ist der zeitliche Verlauf von v und p der in Fig. 2 dargestellte, und das p, v -Diagramm dieses Kreisprozesses ist ein Kurvenzug, der eine von Null verschiedene Fläche umschließt. Bei dem Prozeß wird also Arbeit geleistet und irreversibel in Wärme verwandelt. Genau das gleiche spielt sich bei hinreichend schnellen, sinusförmigen Änderungen des Volumens bzw. der Dichte ab, also beim Durchgang einer Schallwelle durch das Gas. Dichte und

1) P. S. H. Henry, a. a. O. Der Verf. ist Dr. Henry für Mitteilung seiner Resultate vor dem Druck und für anregende Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet.

2) Wir dürfen annehmen, daß die Rotationsenergie den Äquipartitionswert längst erreicht hat, wenn die Schwingungsenergie merklich angeregt ist, und daß die erstere sich unendlich schnell einstellt, verglichen mit der letzteren.

Druck sind nicht in Phase, bei jeder Periode wird Energie irreversibel in Wärme verwandelt, d. h. dissipiert und geht somit der Schallwelle verloren. Der Winkel der Phasenverschiebung beträgt ¹⁾:

$$(4) \quad \operatorname{tg} \psi = \frac{(V_{\infty}^2 - V_0^2) v_w \cdot v}{V_0^2 v_w^2 + V_{\infty}^2 v^2}$$

oder mit den Abkürzungen:

$$n = \frac{v}{v_w} \quad \text{und} \quad Q^2 = \frac{V_{\infty}^2}{V_0^2} = \frac{1 + \frac{R}{C_a}}{1 + \frac{R}{C}}$$

[vgl. (2)]:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{(Q^2 - 1) n}{1 + Q^2 n^2}.$$

Den Absorptionskoeffizienten (α) definiert man zweckmäßig folgendermaßen:

$$(5) \quad I_x = I_0 \cdot e^{-\alpha \frac{x - x_0}{\lambda}}$$

(I = Intensität; λ = Wellenlänge). α ist dimensionslos und steht mit ψ in einfachem Zusammenhang²⁾:

$$(6) \quad \alpha = 4\pi \sqrt{\frac{1}{2}(1 - \cos \psi)} \cong 2\pi \operatorname{tg} \psi.$$

(Die hier benützte Annäherung ist zulässig, da in allen nachstehend diskutierten Fällen $\psi < 6^\circ$ ist.)

Demnach ist:

$$(7) \quad \alpha = 2\pi \frac{(Q^2 - 1) n}{1 + Q^2 n^2}.$$

α erreicht ein Maximum: $\alpha_m = \pi Q \left(1 - \frac{1}{Q^2}\right)$ bei

$$n_m = \frac{1}{Q} \quad \text{bzw.} \quad v_m = \frac{V_0}{V_{\infty}} v_w$$

und verschwindet für n bzw. $v = 0$ und $= \infty$.

Q kann aus C und C_a , welche in den meisten Fällen bekannt sind, nach (2) berechnet werden. Kennt man v_w nicht, so läßt sich α doch als Funktion von n , d. h. der in v_w gemessenen Frequenz angeben. Als Funktion von $\log v$ dargestellt, ist in diesem Falle α nur bis auf eine Konstante bestimmt, die additiv zur Abszisse hinzutritt. Die Halbwerts-

1) Ann. d. Phys. 11. S. 772. 1931.

2) E. Großmann, Ann. d. Phys. [5] 13. S. 701. 1932.

3) Dieser Ausdruck ist identisch mit dem von P. S. H. Henry, a. a. O., berechneten $(2/N)$, wie man durch Einsetzen der obigen Werte für V_0 , V_{∞} und v_w erkennt.

breite beträgt mehr als vier Oktaven; die maximale Absorption ist wesentlich durch den Beitrag C_i bestimmt, den die Schwingungsfreiheitsgrade zu C liefern.

Vergleich mit den experimentellen Daten

Tab. 1 enthält die Resultate aller Schallabsorptionsmessungen, die dem Verf. bekannt sind. Sie beziehen sich sämtlich auf Zimmertemperatur und (mit Ausnahme der Abello-schen) auf Atmosphärendruck. Es wird stets $A = \alpha \cdot \lambda$ angegeben, welcher Ausdruck nach der klassischen Theorie frequenzunabhängig sein soll:

$$A_{\text{klass.}} = \frac{4\pi}{\varrho V} \left(\frac{4}{3} \eta - \frac{\kappa - 1}{C_p} K \right)$$

(η = Zähigkeit; $\kappa = C_p/C_v$; K = Wärmeleitfähigkeit). $A_{\text{klass.}}$, berechnet mit den Daten, die im Landolt-Börnsteinschen Tabellenwerk angeführt sind, ist in Spalte 5 der Tabelle eingetragen.

Die Zusammenstellung zeigt, daß $A_{\text{exp.}}$ durchaus nicht frequenzunabhängig ist, und daß die Übereinstimmung zwischen Experiment und klassischer Theorie beim Fortschreiten von ein- zu dreiatomigen Gasen immer schlechter wird. Nur bei Ar sind beide miteinander verträglich, und vielleicht bei He, wo die Messung wegen der großen Schallwellenlänge schwierig und das Abello-sche Resultat nicht eindeutig ist (vgl. Fußnote, S. 342). In diesen beiden Fällen haben wir, da $E_i = 0$ und $C_a = C$ ist, keine Absorption außer der klassischen zu erwarten.

In allen anderen Fällen ist der aus dem Überschuß des experimentellen A -Wertes über den klassischen berechnete Absorptionskoeffizient ($\alpha_{\text{exp.}}$) mit dem durch Gl. (7) gegebenen α zu vergleichen. $\alpha_{\text{exp.}} = \frac{1}{\lambda} \cdot (A_{\text{exp.}} - A_{\text{klass.}})$ ist in der letzten Spalte der Tab. 1 angegeben.

Bei der Berechnung von α mit Hilfe von (7) wird angenommen, daß nur die Schwingungsenergie sich verzögert einstellt; C_i wird also mit der Schwingungswärme identifiziert. Diese Annahme ist durch die Dispersionsmessungen in CO_2 und N_2O^1 sicher gestellt. Darüber hinaus kann man aus-sagen, daß bei den dreiatomigen Gasen für die Dispersion im Frequenzbereich 100—1000 kHz nur die Transversal- oder De-formationsschwingung verantwortlich ist. Die Einstellung des

1) H. O. Kneser u. J. Zühlke, Ztschr. f. Phys. 77. S. 649. 1932.

Tabelle 1

Gas	Autor	Frequenz kHz	$A_{\text{exp.}}$ 10^{-4} cm	$A_{\text{klass.}}$ 10^{-4} cm	$\alpha_{\text{exp.}}$ 10^{-4} cm
He	Abello ¹⁾	612	67?	10,5	344?
Ar	"	612	~ 0	3,8	—
H ₂	"	612	572 ± 24	6,9	2660 ± 120
O ₂	Pielemeyer ²⁾	316,2	(11,2)	3,55	(73,5)
"	"	389,3	(7,4)	3,55	(45,7)
"	"	655,5	(5,3)	3,55	(35,0)
"	"	655,5	5,5	3,55	39,0
"	"	1166,6	(3,5)	3,55	(0)
"	"	1166,6	4,7	3,55	42,7
"	"	1219	(3,1)	3,55	(- 19)
"	"	1219	3,8	3,55	11,1
Luft	Neklepajev ³⁾	137,2	7,5	3,3	16,4
"	"	168,1	7,3	3,3	19,5
"	"	190,5	6,5	3,3	17,8
"	"	210,8	6,7	3,3	21,0
"	"	236,2	6,8	3,3	24,1
"	"	343,0	8,8	3,3	55
"	"	423,0	7,2	3,3	47
"	Pielemeyer ⁴⁾	303,1	(1,4)	3,3	(- 17,6)
"	"	389,3	(5,3)	3,3	(22,6)
"	"	655,5	(5,0)	3,3	(32,4)
"	"	1158	3,9	3,3	20,2
"	"	1167	4,3	3,3	33,9
"	"	1215	3,9	3,3	21,2
"	"	1408	4,4	3,3	45
"	Großmann ⁵⁾	177,8	$6,0 \pm 2$	3,3	14 ± 10
N ₂ O	Abello ¹⁾	612	$63,8 \pm 4,5$	2,13	1420 ± 100
CO ₂	"	612	$62,2 \pm 4$	2,14	1365 ± 90
"	Pielemeyer ⁴⁾	303	(120)	2,14	(1355)
"	"	389	(64)	2,14	(896)
"	"	655	(58)	2,14	(1370)
"	"	1215	(73)	2,14	(3210)
"	"	1408	(14)	2,14	(628)

1) T. P. Abello, Phys. Rev. **31**. S. 1089. 1928. Abello hat die relative Schwächung beim Durchgang des Schalles durch Gas-Luftmischungen (0 bis etwa 20%) gemessen und auf 100% Gas extrapoliert. Sein Extrapolationsverfahren erscheint nicht ganz einwandfrei. Die hier angegebenen Zahlen resultieren aus einer kritischen Durchsicht seiner Messungen. Der für He angegebene Wert ist mit ? versehen, weil die Intensitätskurve (als Funktion der Konzentration) grob vom exponentiellen Verlauf abweicht.

2) W. P. Pielemeyer, Phys. Rev. **36**. S. 1006. 1930. Die eingeklammerten Zahlenwerte bezeichnet W. H. Pielemeyer als „weniger zuverlässig“.

3) N. Neklepajev, Ann. d. Phys. **35**. S. 175. 1911.

4) W. H. Pielemeyer, Phys. Rev. **34**. S. 1184. 1929. Vgl. hierzu Fußnote 1, S. 344.

5) E. Großmann, Ann. d. Phys. [5] **13**. S. 681. 1932.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Gas	Autor	Frequenz kHz	$A_{\text{exp.}}$ 10^{-4} cm	$A_{\text{klass.}}$ 10^{-4} cm	$\alpha_{\text{exp.}}$ 10^{-4} cm
CO ₂	Großmann	63,6	370 ± 37	2,14	878 ± 88
"	"	99,5	720 ± 50	2,14	2670 ± 185
"	"	177,8	320 ± 23	2,14	2120 ± 152
SO ₂	"	63,6	70 ± 35	1,5	206 ± 100
"	"	99,5	85 ± 9	1,5	390 ± 39
"	"	177,8	53 ± 5	1,5	434 ± 43

Energiegleichgewichts der anderen Schwingungen geht höchstwahrscheinlich in Zeiträumen von ganz anderer Größenordnung vor sich, und dementsprechend sind weitere Dispersionsgebiete in anderen Frequenzbereichen zu erwarten. Ebenso wird man jeder Schwingung ein eigenes Absorptionsgebiet zuzuschreiben haben.¹⁾

In Tab. 2 sind die zur Berechnung von α erforderlichen Daten zusammengestellt. Bei den dreiatomigen Gasen ist für C_i nur der Beitrag der Deformationsschwingung eingesetzt.²⁾ Bei H₂ ist versuchsweise auch mit C_i = Rotationswärme gerechnet worden, worauf weiter unten eingegangen wird.

Tabelle 2

	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	N ₂ O	SO ₂
Θ	Rotw. 6100	2226	3340	974	844	752
C_i	1,986 $8 \cdot 10^{-6}$	0,056	0,0027	2·0,845	2·1,033	1,172
C	4,965 4,965	4,965	4,965	6,804	7,183	7,369
C_a	2,979	4,909	4,962	5,112	5,010	6,197
Q^2	1,1907 1,0,2	1,0064	1,00027	1,0745	1,0874	1,0402
$\alpha_m \cdot 10^4$	5500 0,06	200	6,9	2260	2640	1238
$\log \nu_w$? ?	?	?	5,36	5,32	?
$\log \nu_m$? ?	?	?	5,38	5,34	?

± 0,06

1) Möglicherweise liegen die Verhältnisse noch komplizierter; derart, daß jedem einzelnen Schwingungszustand oder -niveau ein besonderes Dispersions- und Absorptionsgebiet zukommt. Die auf Grund dieser Vorstellung zu berechnenden Zahlenwerte dürften aber nicht erheblich von den obigen abweichen, da bei Zimmertemperatur in allen Fällen der tiefste Zustand allein fast den ganzen Betrag von C_i liefert.

2) Die charakteristischen Temperaturen (Θ) sind berechnet mit Hilfe der Schwingungsfrequenzen, die R. Mecke vor kurzem angegeben hat [Ztschr. f. phys. Chem. (B) 16. S. 421. 1932].

CO_2 und N_2O . In beiden Fällen kann die Absorptionskurve vollständig berechnet werden, da die Größe ν_w durch Dispersionsmessungen bekannt ist. Deren Fehlergrenzen ($\pm 20\%$) bewirken, daß die Lage der Kurve in Richtung der Abszisse um den Betrag unsicher ist, den der Doppelpfeil (Fig. 3) angibt.

Bei CO_2 liegen drei von den vier zuverlässigsten Meßpunkten (Abello und Großmann) gut auf der berechneten Kurve. Der vierte ($\log \nu = 5,0$) zeigt eine Abweichung, die zweifellos reell ist, und auf deren vermutliche Ursache weiter

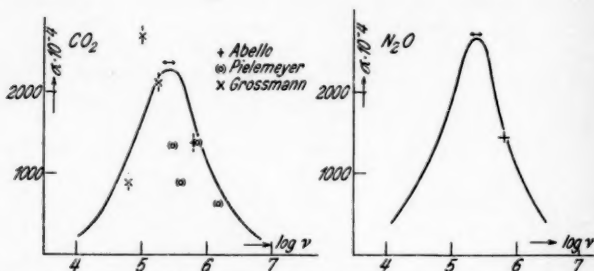


Fig. 3. Absorption in CO_2 und N_2O , theoretisch und experimentell

unten eingegangen wird. Die Werte von Pilemeyer, von ihm selbst als „weniger zuverlässig“ bezeichnet, zeigen eine derartige, sicherlich nicht reelle Streuung, daß man ihr Abweichen schwerlich als Gegenargument heranziehen kann.¹⁾

Bei N_2O ist die einzige vorliegende Messung in guter Übereinstimmung mit der berechneten Kurve.

Legt man die innerhalb der Fehlergrenzen von ν_w am besten passenden Absorptionskurven durch die Meßpunkte, so ergibt sich

$$\text{für } \text{CO}_2: \log \nu_m = 5,4 \pm 0,04; \quad \nu_w = (2,62 \pm 0,25) \cdot 10^5 \text{ Hz}; \\ \beta = (0,81 \pm 0,08) 10^{-6} \text{ sec};$$

$$\text{für } \text{N}_2\text{O}: \log \nu_m = 5,29 \pm 0,05; \quad \nu_w = (2,05 \pm 0,24) \cdot 10^5 \text{ Hz}; \\ \beta = (1,12 \pm 0,13) 10^{-6} \text{ sec}.$$

1) Vor kurzem hat W. H. Pilemeyer neue $A_{\text{exp.}}$ -Werte für CO_2 veröffentlicht (Phys. Rev. 41. S. 833. 1932), die er irrtümlich mit der $\text{tg } \psi$ -Kurve vergleicht. Rechnet man auf α um, so ergeben sich Werte, die sämtlich um 40–50% unterhalb der Kurve liegen. Es liegt nahe, die Ursache in der Interpretierung der Interferometerkurven zu vermuten.

SO_2 . Da Dispersionsmessungen bisher nicht angestellt worden sind, ist ν_w unbekannt, die Lage der Absorptionskurve in Richtung der Abszisse unbestimmt. Die Kurve, die sich den drei vorliegenden Messungen (Großmann) am besten anpaßt, liefert:

$$\log \nu_m = 5,95 \pm 0,05;$$

$$\nu_w = (9,2 \pm 1) \cdot 10^5 \text{ Hz};$$

$$\beta = (0,20 \pm 0,02) \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$$

Wieder zeigt die Messung bei $\log \nu = 5,0$ eine deutliche Abweichung, wenn auch eine geringere als bei CO_2 (vgl. weiter unten).

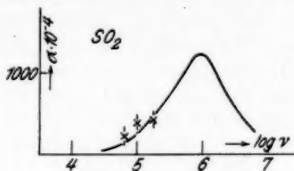


Fig. 4. Absorption in SO_2

Luft. Die experimentellen Daten für die Schallabsorption in Luft und O_2 liefern nur sehr ungenaues Zahlenmaterial, da der auf innere Reibung und Wärmeleitung entfallende Anteil $(\frac{1}{\lambda} \cdot A_{\text{klass.}})$ durchaus vergleichbar mit dem Gesamtbetrag

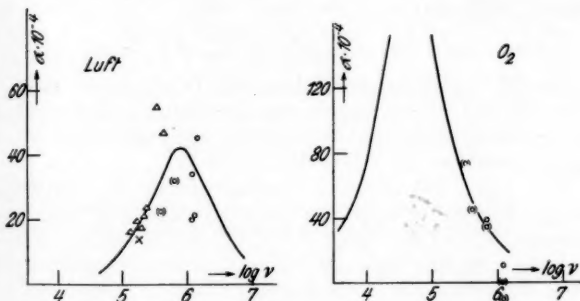


Fig. 5. Absorption in Luft und O_2

ist, so daß die ohnehin schon starken Meßfehler, beim restlichen Anteil, für den wir die verzögerte Einstellung des Gleichgewichts verantwortlich machen, noch stärker ins Gewicht fallen. Eine weitere unkontrollierbare Fehlerquelle ist der CO_2 -Gehalt der Luft, dessen Einfluß, wie Großmann feststellt, sehr stark und vermutlich nicht in allen Fällen berücksichtigt worden ist. Immerhin erscheint es lohnend, den Vergleich mit Formel (7) versuchsweise durchzuführen.

Offenbar ist in Luft O_2 der absorbierende Bestandteil, da α_m für N_2 bedeutend kleiner ist, als fast alle α_{exp} -Werte. Diejenigen von Pielemeier streuen außerordentlich stark, die übrigen zeigen einen leidlich regelmäßigen Anstieg, durchaus in der zu erwartenden Größenordnung. Die eingetragene Kurve ist die Absorptionskurve für O_2 von 0,21 Atm. entsprechend dem O_2 -Partialdruck der Luft ($\alpha_m = 42 \cdot 10^{-4}$). Sie ist parallel zur Abszisse bis zur bestmöglichen Übereinstimmung mit den Meßpunkten verschoben. Es ergibt sich mit erheblicher Unsicherheit:

$$\log \nu_m = 5,9; \quad \nu_w = 8 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}; \quad \beta = 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$$

Dem widerspricht nicht, daß in Luft keine Dispersion gefunden wurde.¹⁾ Die Schallgeschwindigkeit wächst wegen des geringen Beitrages der Schwingungswärme nur um rund 0,1%; dies ist aber gerade die Fehlergrenze der vorliegenden Messungen.²⁾

O_2 . Die Deutung ist hier noch unsicherer, da nur wenige Messungen (Pielemeier) vorliegen. Immerhin sind sie nicht unvereinbar mit der eingetragenen Absorptionskurve, deren Daten die folgenden sind:

$$\log \nu_m = 4,7; \quad \nu_w = 6 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}; \quad \beta = 3 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$$

Die Einstelldauer β ergibt sich also gerade von der Größenordnung, die Henry³⁾ aus den Schallgeschwindigkeitsmessungen von Shilling und Partington, allerdings für Temperaturen von über 300° C erschließt.

Daß keine Dispersion gefunden wurde⁴⁾ ist verständlich, da nur oberhalb 316 kHz gemessen wurde, wo der obere Grenzwert V_∞ (0,3% größer als V_0) schon nahezu erreicht sein sollte; in der Tat liegen die Pielemeyerschen Schallgeschwindigkeitswerte etwas höher, als man nach den C_p/C_v -Messungen erwarten sollte.

β_{O_2} ergibt sich hiernach um eine Zehnerpotenz größer als β_{Luft} . Dies ist an sich nicht unwahrscheinlich, obwohl es

1) Pan Tschien Kao (Ann. Chim. Phys. 17. S. 315. 1932) findet zwischen $4 \cdot 10^4$ und $1 \cdot 10^6$ Hz die Schallgeschwindigkeit in Luft innerhalb 0,1% konstant und gleich dem bei Niederfrequenz gemessenen Wert. Das gleiche Resultat ergaben Messungen bei $1,5 \cdot 10^6$ Hz, die im hiesigen Institut ausgeführt wurden.

2) Schallabsorption erweist sich also als ein viel schärferes Reagens auf unvollständige Gleichgewichtseinstellung als Dispersion.

3) P. S. H. Henry, a. a. O., S. 250.

4) W. H. Pielemeier, Phys. Rev. 36. S. 1006. 1930.

sich
energ
durch
die Z
lation
nun
folgen
solche
ein Z
mit g
in T
verkü

hohe
nur
mach
so gu
sorpt
unter
Quan
den
wärm
Größ

vor.
bei

und
(Schw
auch
kann
inakt
sorpt
Dispe
licher

sich in beiden Fällen um die Einstellung der Schwingungsenergie der O_2 -Moleküle handelt. β wird nämlich bestimmt durch die Lebensdauer der Schwingungsquanten, d. h. durch die Zeit zwischen Bildung eines Schwingungsquants aus Translationsenergie und seiner Rückverwandlung in diese. Wenn nun nur Zusammenstöße zwischen artgleichen Molekülen erfolgen, so ist die Möglichkeit gegeben, daß das Quant als solches übertragen wird, also den Stoß überdauert, während ein Zusammenstoß mit einem artfremden (z. B. N_2 -) Molekül mit größerer Wahrscheinlichkeit zur Verwandlung des Quants in Translationsenergie führen und damit seine Lebensdauer verkürzen wird.

H_2 . Nimmt man an, daß der einzige gemessene, extrem hohe Absorptionswert (Abello) reell ist, so kann keinesfalls die nur minimal angeregte Schwingungswärme verantwortlich gemacht werden. Die Rotationswärme ist bei Zimmertemperatur so gut wie voll angeregt. Eben deshalb darf auf sie die Absorptionsformel (7) eigentlich nicht angewandt werden, da sie unter der Voraussetzung abgeleitet wurde, daß nur ein Quantenzustand merklich besetzt sei. Immerhin kann man den Abelloschen Befund verstehen, wenn man der Rotationswärme bei Zimmertemperatur eine Einstelldauer von der Größenordnung 10^{-6} sec zuschreibt.

Hochfrequente Dispersionsmessungen liegen bisher nicht vor. Niederfrequenzmessungen zeigen weder bei $0^\circ C^1$) noch bei $-85^\circ C^2$) Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit.

Emission und Absorption von Lichtquanten als weitere Ursache der Schallabsorption

Die Reaktionsgleichung, die den hier benützten Formeln (1) und (4) zugrunde liegt, berücksichtigt nicht, daß die innere (Schwingungs-)Energie nicht nur in Translationsenergie, sondern auch in Strahlung verwandelt oder ihr entnommen werden kann, sofern der angeregte Zustand nicht metastabil (optisch inaktiv) ist. In der Tat ist die spontane Emission bzw. Absorption von Quanten nur von sekundärer Bedeutung für die Dispersion, muß aber auf die Absorption des Schalles erheblichen Einfluß haben.

1) E. Grüneisen u. E. Merkel, Ann. d. Phys. **66**. S. 344. 1921.

2) R. E. Cornish u. E. D. Eastman, Amer. Chem. Soc. **50**. S. 627. 1928.

Solange angeregte und nicht angeregte Moleküle im thermischen Gleichgewicht sind, werden pro Volumen- und Zeitelement ebensoviel Quanten emittiert wie absorbiert. Für die Energiebilanz ist es also ohne Belang, ob der angeregte Zustand metastabil ist oder nicht. Anders, wenn keine Gleichgewichtszustände durchlaufen werden: Sind zuviel angeregte Moleküle vorhanden, so wird Energie durch Strahlung an die Umgebung abgegeben, und umgekehrt. Gerade dies muß innerhalb der Schallwelle auftreten, sofern die Periodendauer von der Größenordnung β wird. Die Dichte der angeregten Moleküle ist räumlich nach einer Sinusfunktion verteilt und teils größer, teils kleiner als die dem thermischen Gleichgewicht entsprechende. Aus den Volumelementen, in denen Überschuß an angeregten Molekülen herrscht, wird innere Energie abgestrahlt und umgekehrt. Es findet also Energiezerstreuung, -dissipation statt, ganz ähnlich wie durch Wärmeleitung. Primär wird nur innere Energie dissipiert, diese jedoch zum Teil wieder durch äußere Energie nachgeliefert, was Verkleinerung der Druckamplitude, d. h. der Intensität des Schalles zur Folge hat.

Der Vorgang läßt sich ohne wesentlich einschränkende Annahmen rechnerisch behandeln. Die ziemlich langwierige Rechnung führt jedoch auf eine komplizierte, transzendente Formel, deren Diskussion angesichts des spärlichen Materials, an dem sie geprüft werden könnte, nicht lohnend erscheint.

Ohne Rechnung kann man qualitativ einsehen, in welchem Frequenzbereich die Emission und Absorption von Lichtquanten zusätzliche Schallabsorption verursacht:

1. Die Frequenz muß von der Größenordnung ν_w sein, da nur für solche Schallwellen merkliche Abweichungen vom Energiegleichgewicht auftreten.

2. Die Abklingungsstrecke der Strahlung (ihr reziproker Absorptionskoeffizient) muß von ähnlicher oder höherer Größenordnung sein, wie die halbe Schallwellenlänge. Andernfalls wird nämlich das Quant innerhalb dieser Strecke bereits reabsorbiert, und keine Dissipation veranlaßt.

3. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes (nicht des Quants!) muß von ähnlicher oder kleinerer Größenordnung sein wie die halbe Schwingungsdauer der Schallwelle. Andernfalls würde die Mehrzahl der angeregten Moleküle die Periode überdauern, ohne zur Emission zu kommen.

Durch 2. und 3. ist ein gewisser Frequenzbereich umgrenzt, in welchem die zusätzliche Absorption sich bemerkbar machen kann, und zwar um so stärker, je näher dieser Bereich bei ν_w bzw. ν_m liegt. Dies ist verträglich mit den Beobach-

tungen an CO_2 und SO_2 : im ersten Fall ist die Abweichung von der berechneten Absorptionskurve stark und nahe bei ν_m ; im zweiten Fall geringer und weiter von ν_m entfernt. Bei CO_2 ist die Abklingstrecke der Strahlung, die dem ersten Zustand der Deformationsschwingung entspricht, $< 0,09$ cm (Absorption $> 90\%$ bei 0,2 cm Schichtdicke und 1 Atm.-Druck), die Verweilzeit von der Größenordnung 10^{-8} sec. Die stärkste Abweichung von der berechneten Absorptionskurve tritt bei $\log \nu = 5,0$ auf; d. h. für eine Schallwelle der halben Wellenlänge 0,13 cm und der halben Schwingungsdauer $5 \cdot 10^{-4}$ sec. Diese Daten widersprechen den Bedingungen 2. und 3. nicht. Bei SO_2 kann diese Prüfung mangels quantitativer Angaben über die Ultrarotabsorption nicht durchgeführt werden.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität; zur Zeit Berkeley (Cal.), den 11. Oktober 1932.

(Eingegangen 27. Oktober 1932)

Zur Dispersionstheorie des Schalles

Von A. J. Rutgers

§ 1. In den letzten Jahren ist von mehreren Forschern die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Gasen von der Frequenz experimentell studiert worden.^{1), 2), 3)} Die Untersuchungen sind zum Teil noch im Gange und in nächster Zukunft sind weitere Resultate zu erwarten.

Von den theoretischen Arbeiten ist vor allem eine Abhandlung von Einstein³⁾ aus dem Jahre 1920 wichtig. Diese Arbeit behandelt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in einem dissoziierenden Gas; diese stellt sich als frequenzabhängig heraus. Spätere Arbeiten von Bourgin⁴⁾, Herzfeld und Rice⁵⁾ und Kneser⁶⁾ behandeln die Schallfortpflanzung in einem nicht dissoziierenden Gas, welches einen Anregungszustand (der molekularen Schwingung z. B.) hat, für den eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit besteht. Daß hier Dispersion auftreten muß, sieht man ganz roh so ein, daß in einem solchen Gas die spezifische Wärme (die in die Schallgeschwindigkeit eingeht) abhängig ist von der Frequenz, womit dem Gas Energie zugeführt und entzogen wird: Bei kleinen Frequenzen kann die schwierig anregbare Schwingung sich noch des ihr zukommenden Teiles der zugeführten Energie bemächtigen, zeigt das Gas dieselbe spezifische Wärme wie bei statischer Zufuhr, bei größeren Frequenzen aber nicht mehr; da sinkt also die spezifische Wärme und wächst die Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Genau das Analoge geschieht in dem von Einstein betrachteten Falle: Hier ist es der Dissoziationsgrad des Gases, welcher langsamen Frequenzen noch wohl, schnellen aber nicht mehr folgen kann; auch hier sinkt die spezifische Wärme, wächst die Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit wachsender Frequenz. In den drei oben genannten Arbeiten wird die Theorie für den Vorgang in schwer anzuregenden Gasen gegeben in einer Form, abweichend von der von Einstein; dabei zeigt sich, daß die Rechnungen sich komplizieren (Bourgin) oder aber, daß die Theorie nur mit Hilfe gewisser Annahmen (Herzfeld und Rice, Kneser) durchgeführt werden kann. In § 4 findet sich eine Diskussion dieser Annahmen aus dem Gesichtspunkt der hier gegebenen Theorie. In dieser Note wird versucht zu zeigen, daß man die Theorie geben kann in genauer

Analog
Annal
quenz
Herz
Exper

§
Beziel
dissoz
Temp
bilanz
für d
tisch
drei t
anger
groß
komm
vollst
Zust
vorste
anger
revers
man
Rech
unser
Änder

(1)
die t
 n_s di
 T die
dann

(2)
Oder

(3)

(4)

(5)

Die C

(6)

ergibt

(7)

Analogie zu Einstein, also einfach und ohne Hilfe weiterer Annahmen. Das Resultat, das sich ergibt, ist, was die Frequenzabhängigkeit betrifft, identisch mit dem von Kneser und Herzfeld und Rice, und also in Übereinstimmung mit den Experimenten von Kneser^{1), 2)} und Pielemeier.³⁾

§ 2. In der Einsteinschen Arbeit werden die benötigten Beziehungen zwischen den Änderungen von n_2 der Anzahl dissoziierter Moleküle, von V dem Volumen, und von T der Temperatur, erhalten mit Hilfe der Gasgleichung, der Energiebilanz für adiabatische Prozesse, und der Reaktionsgleichung für den Dissoziationsprozeß. Wenn wir uns auf den — praktisch eben wichtigen — einfachen Fall beschränken, daß die drei translatorischen und zwei rotatorischen Freiheitsgrade voll angeregt sind, daß aber die Energiestufen der Schwingung so groß sind, daß für die Anregung nur die erste in Betracht kommt (die spezifische Wärme für die Schwingung also fast vollständig entartet ist), und daß andererseits eben dieser Zustand schwer anzuregen ist, so können wir uns das Gas vorstellen als ein Gemisch von zwei Gasen (normalen und angeregten Molekülen), zwischen welchen eine bimolekulare, reversible chemische Reaktion stattfinden kann, und auf das man die Einsteinschen Betrachtungen anwenden kann. Die Rechnung braucht nur deshalb wiederholt zu werden, weil in unserem Falle, im Gegensatz zu Einstein, die Reaktion ohne Änderung der Molekülzahl verläuft.

§ 3. Es sei V das Volumen,

$$(1) \quad n = n_1 + n_2$$

die totale Anzahl der Moleküle, n_1 die Anzahl der normalen, n_2 die der angeregten Molekülen, p der Druck, ϱ die Dichte, T die Temperatur, f die gesuchte Fortpflanzungsgeschwindigkeit, dann ist bekanntlich, wenn Absorption vernachlässigt wird:

$$(2) \quad f^2 = \frac{\Delta p}{\Delta \varrho}.$$

Oder mit

$$(3) \quad m n = \varrho V,$$

$$(4) \quad 0 = \varrho \Delta V + V \Delta \varrho,$$

$$(5) \quad f^2 = \frac{V \Delta p}{V \Delta \varrho} = - \frac{V \Delta p}{\varrho \Delta V} = \frac{1}{\varrho} \left\{ p - \frac{\Delta(pV)}{\Delta V} \right\}.$$

Die Gleichung

$$(6) \quad pV = n k T$$

ergibt

$$(7) \quad \Delta(pV) = n k \Delta T.$$

Damit geht (5) über in

$$(8) \quad f^2 = \frac{1}{e} \left\{ p - n k \frac{dT}{dV} \right\}.$$

Die Energiegleichung für die Adiabate lautet (von Wärmeleitung ist also abgesehen)

$$(9) \quad 0 = C_5 dT + E dn_2 + p dV,$$

wo C_5 die spezifische Wärme des ganzen Gases für den Grenzfall völlig entarteter Schwingungswärme ist (also $C_5 = \frac{5}{2} n k$), $E \gg k T$ der Energieunterschied zwischen normalem und angeregtem Zustand ist.

Aus (9) folgt:

$$(10) \quad \Delta n_2 = - \frac{C_5}{E} \Delta T - \frac{p}{E} \Delta V.$$

Die „chemische“ Reaktionsgleichung schließlich lautet (vgl. Einstein, a. a. O. Gl. (15)):

$$(11) \quad \frac{dn_2}{dt} = \left[x_1 \left(\frac{n_1}{V} \right)^2 - x_2 \frac{n_1}{V} \frac{n_2}{V} \right] V. \quad (25)$$

Im Gleichgewichtsfalle ist:

$$(12) \quad \frac{dn_2}{dt} = 0, \quad \text{also} \quad x_1 \left(\frac{n_1}{V} \right)^2 = x_2 \frac{n_1}{V} \frac{n_2}{V}$$

oder mit

$$(13) \quad \frac{x_1}{x_2} = x,$$

$$(14) \quad x n_1 = n_2. \quad (26)$$

Andererseits ist im Gleichgewichtsfalle

$$(15) \quad n_2 = n_1 e^{-\frac{E}{kT}}$$

also

$$(16) \quad x = e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (27)$$

$$(17) \quad \frac{1}{x} \frac{dx}{dT} = \frac{E}{kT^2}. \quad (c_5 d$$

Anstatt (11) kann man schreiben:

$$(18) \quad \frac{1}{x_2} \frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{V} (x n_1^2 - n_1 n_2). \quad (28)$$

Durch Variation bekommt man, unter Vernachlässigung von Größen zweiter Ordnung

$$(19) \quad \frac{1}{x_2} \frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{V} \left[2 x n_1 \Delta n_1 + n_1^2 \frac{dx}{dT} \Delta T - n_1 \Delta n_2 - n_2 \Delta n_1 \right]. \quad (29)$$

Aus (1) und der Konstanz von n folgt:

$$(20) \quad \Delta n_1 = - \Delta n_2.$$

Nimmt man auch Δn_2 periodisch an in der Zeit mit der Frequenz ω , so ist

$$(21) \quad \frac{\partial \Delta n_2}{\partial t} = i \omega \Delta n_2.$$

Aus (19), (14), (17), (20) und (21) folgt:

$$(22) \quad \frac{i \omega}{\alpha_2} \Delta n_2 = \frac{1}{V} \left[n_1^2 \frac{\alpha E}{k T^2} \Delta T - n \Delta n_2 \right].$$

Oder aber:

$$(23) \quad - \left(n + \frac{i \omega V}{\alpha_2} \right) \Delta n_2 + n_1^2 \frac{\alpha E}{k T^2} \Delta T = 0.$$

Oder mit Hilfe von (10):

$$(24) \quad \left\{ \left(n + \frac{i \omega V}{\alpha_2} \right) \frac{C_5}{E} + n_1^2 \frac{\alpha E}{k T^2} \right\} \Delta T + \left(n + \frac{i \omega V}{\alpha_2} \right) \frac{p}{E} \Delta V = 0.$$

Oder

$$(25) \quad \frac{\Delta T}{\Delta V} = - \frac{\frac{p}{E} \left(n + \frac{i \omega V}{\alpha_2} \right)}{\left(n + \frac{i \omega V}{\alpha_2} \right) \frac{C_5}{E} + n_1^2 \frac{\alpha E}{k T^2}}.$$

Aus (8) und (25) folgt:

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} f^2 &= \frac{p}{\varrho} \left[1 + n k \frac{n + \frac{i \omega V}{\alpha_2}}{C_5 \left(n + \frac{i \omega V}{\alpha_2} \right) + n_1^2 \frac{\alpha E^2}{k T^2}} \right] \\ &\cong \frac{p}{\varrho} \left[1 + k \frac{1 + \frac{i \omega V}{\alpha_2 n}}{\frac{C_5}{n} \left(1 + \frac{i \omega V}{\alpha_2 n} \right) + \frac{\alpha E^2}{k T^2}} \right]. \end{aligned} \right.$$

Es sei

$$(27) \quad C_5 = \frac{5}{2} n k = n c_5$$

(c_5 die äußere spezifische Wärme pro Molekül). Dann wird

$$(28) \quad f^2 = \frac{p}{\varrho} \left[1 + \frac{k}{c_5} \frac{1 + \frac{i \omega V}{\alpha_2 n}}{1 + \frac{\alpha E^2}{c_5 k T^2} + \frac{i \omega V}{\alpha_2 n}} \right].$$

Für unser Molekülmodell ergibt sich die spezifische Wärme für die Schwingungsenergie c_i aus den Gleichungen:

$$(29) \quad \bar{\epsilon} = \frac{E A e^{-\frac{E}{k T}}}{A \left(1 + e^{-\frac{E}{k T}} \right)} \cong E e^{-\frac{E}{k T}},$$

$$(30) \quad c_i = \frac{d\bar{\epsilon}}{dT} = \frac{E^2}{k T^2} e^{-\frac{E}{kT}} = \frac{x E^2}{k T^2}.$$

Die totale spezifische Wärme pro Molekül $c_v = c_s + c_i$ wird:

$$(31) \quad c_v = c_s \left(1 + \frac{x E^2}{c_s k T^2} \right).$$

Dies eingeführt in (28) gibt, wenn man auch noch (3) berücksichtigt und Schallabsorption vernachlässigt:

$$(32) \quad f^2 = \frac{p}{\varrho} \left[1 + k \frac{1 + \frac{i \omega m}{x_2 \varrho}}{c_v + \frac{i \omega m c_s}{x_2 \varrho}} \right] = \frac{p}{\varrho} \left[1 + k \frac{c_v + \frac{\omega^2 m^2}{x_2^2 \varrho^2} c_s}{c_v^2 + \frac{\omega^2 m^2}{x_2^2 \varrho^2} c_s^2} \right].$$

Für $\frac{\omega m}{x_2 \varrho} \ll 1$ ergibt sich die Näherungsformel:

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} f^2 &= \frac{p}{\varrho} \left[1 + k \frac{c_v + \frac{\omega^2 m^2}{x_2^2 \varrho^2} c_s}{c_v^2 + \frac{\omega^2 m^2}{x_2^2 \varrho^2} c_s^2} \right] = \frac{p}{\varrho} \left[1 + \frac{k}{c_v} \frac{1 + \frac{\omega^2 m^2}{x_2^2 \varrho^2} \frac{c_s}{c_v}}{1 + \frac{\omega^2 m^2}{x_2^2 \varrho^2} \frac{c_s^2}{c_v^2}} \right] \\ &\simeq \frac{p}{\varrho} \left[1 + \frac{k}{c_v} \left(1 + \frac{\omega^2 m^2}{x_2^2 \varrho^2} \frac{c_s}{c_v} \right) \left(1 - \frac{\omega^2 m^2}{x_2^2 \varrho^2} \frac{c_s^2}{c_v^2} \right) \right] \\ &\simeq \frac{p}{\varrho} \left[1 + \frac{k}{c_v} \left\{ 1 + \frac{\omega^2 m^2}{x_2^2 \varrho^2} \left(\frac{c_s}{c_v} - \frac{c_s^2}{c_v^2} \right) \right\} \right] \\ &= \frac{p}{\varrho} \left[1 + \frac{k}{c_v} \left\{ 1 + \frac{c_s}{c_v} \cdot \frac{c_v - c_s}{c_v} \cdot \frac{\omega^2 m^2}{x_2^2 \varrho^2} \right\} \right]. \end{aligned} \right. \quad \checkmark$$

§ 4. Unsere Endgleichung (32) ist identisch mit der Kneserschen Gl. (19) wenn man

$$(34) \quad \beta = \frac{m}{x_2 \varrho}$$

setzt, und mit dem Resultat von Herzfeld und Rice, wenn man

$$(35) \quad \tau = \frac{c_s}{c_v - c_s} \frac{m}{x_1 \varrho}$$

setzt.

Gegen die Ableitung von Kneser möchten wir aber einige Bedenken erheben.

Wie uns scheint, läßt sie sich auf folgende Weise resümieren:

Die „Reaktionsgleichung“

$$(10^*) \quad \frac{dn}{dt} = \frac{1}{a} (N - n) N - \frac{1}{b} N n,$$

wo $N - n$ und n jetzt die Konzentrationen bezeichnen der normalen und angeregten Teilchen, wird angewandt auf eine

isotherme periodische Störung des Gleichgewichts. Es wird gesetzt:

$$(11^*) \quad N = N_0(1 + Q e^{i\omega t}).$$

Es wird gezeigt, daß für n gilt

$$(12^*) \quad n = n_0(1 + q e^{i(\omega t - \varphi)})$$

wo

$$(16^*) \quad q = \frac{Q}{\sqrt{1 + \omega^2 \beta^2}},$$

$$(17^*) \quad \tan \varphi = \omega \beta$$

und β definiert ist durch

$$(13^*) \quad \frac{1}{\beta} = \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) N_0.$$

Weiter wird *angenommen*, um die Frequenzabhängigkeit der spezifischen Wärme festzulegen:

$$(a^*) \quad \frac{\partial n}{\partial N} = P \frac{\partial n}{\partial T}.$$

Aus (11*) und (12*) wird gefolgert:

$$(b^*) \quad \frac{\partial n}{\partial N} = \frac{n_0}{N_0} \frac{1}{1 + i\omega\beta}.$$

Aus (a*) und (b*) wird gefolgert:

$$(c^*) \quad \frac{\partial n}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{n_0}{N_0} \frac{1}{1 + i\omega\beta}.$$

Für die totale (frequenzabhängige) spezifische Wärme wird schließlich gefunden:

$$(8'^*) \quad C_a + \frac{C_i}{1 + i\omega\beta}.$$

Wir möchten behaupten:

A. Der rechten Seite der Gl. (10*) fehlt ein Term; richtig gestellt lautet sie:

$$(10'^*) \quad \frac{dn}{dt} = \frac{1}{a}(N - n)N - \frac{1}{b}Nn + \frac{n}{N - n} \frac{d(N - n)}{dt}.$$

B. Wird wieder (11*) angenommen, so kann man zeigen, daß die Lösung von (10'*) lautet:

$$(12'^*) \quad n = n_0(1 + q e^{i\omega t})$$

wo

$$(16'^*) \quad q = Q.$$

C. Weder die Gl. (a*) noch die Gl. (b*) sind richtig; mit den aus diesen Gleichungen gefolgerten Gl. (c*) und (8'*) sind wir aber völlig einverstanden.

Beweis für A: Setzt man [vgl. Gl. (11)]

$$(36) \quad \frac{n_1}{V} = \nu_1; \quad \frac{n_2}{V} = \nu_2; \quad \frac{n_1 + n_2}{V} = \frac{n}{V} = \nu$$

so ist

$$(37) \quad \frac{1}{V} \frac{dn_2}{dt} - \frac{n_2}{V^2} \frac{dV}{dt} = \frac{d\nu_2}{dt},$$

$$(38) \quad \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} - \frac{n}{V^2} \frac{dV}{dt} = \frac{d\nu}{dt}$$

oder wegen der Konstanz von der Totalzahl n

$$(39) \quad -\frac{n}{V^2} \frac{dV}{dt} = \frac{d\nu}{dt}.$$

Aus (37) und (39) folgt:

$$(40) \quad \frac{1}{V} \frac{dn_2}{dt} = \frac{d\nu_2}{dt} - \frac{n_2}{n} \frac{d\nu}{dt} = \frac{d\nu}{dt} - \frac{\nu_2}{\nu} \frac{d\nu}{dt}.$$

Mit Hilfe von (36) und (40) kann man (11) schreiben:

$$(41) \quad \frac{d\nu_2}{dt} = \alpha_1 \nu_1^2 - \alpha_2 \nu_1 \nu_2 + \frac{\nu_2}{\nu} \frac{d\nu}{dt},$$

was nach passender „Umbuchstabierung“ identisch ist mit (10**). (Unwesentlich ist, daß für die Konzentration der unangeregten Moleküle manchmal N , manchmal $N - n$ gesetzt wird.)

Beweis für B: Geht man in (10**) ein mit (11*) und (12**), so erhält man:

$$\begin{aligned} i\omega n_0 q e^{i\omega t} = & \frac{1}{a} N_0^2 (1 + 2Q e^{i\omega t}) \\ & - \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) n_0 N_0 (1 + Q e^{i\omega t} + q e^{i\omega t}) \\ & + \frac{n_0}{N_0 - n_0} (N_0 Q - n_0 q) i\omega e^{i\omega t}. \end{aligned}$$

Man bekommt wiederum:

$$(14^{**}) \quad \frac{1}{a} N_0^2 - \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) n_0 N_0 = 0$$

und

$$(15^{**}) \quad i\omega n_0 q = \frac{1}{a} N_0^2 (2Q - Q - q) + \frac{n_0}{N_0 - n_0} (N_0 Q - n_0 q) i\omega.$$

Dieser Gleichung wird genügt durch

$$(16^{**}) \quad q = Q.$$

Beweis für C: Schon aus (11*), (12**) und (16**) folgt die Unhaltbarkeit von Gl. (b*). Weiter folgt aus unserer Gl. (23) mit Hilfe von der Gl. (40) analogen Gl. (42):

$$(42) \quad \frac{1}{V} \Delta n_2 = \Delta v_2 - \frac{v_2}{v} \Delta v,$$

$$(43) \quad - \left(v + \frac{i\omega}{\kappa_2} \right) \left(\Delta v_2 - \frac{v_2}{v} \Delta v \right) + \kappa v_1^2 \frac{E}{k T^2} \Delta T = 0.$$

Oder aber:

$$(44) \quad \Delta v_2 = \frac{v_2}{v} \Delta v + \frac{\kappa v_1^2 E}{k T^2 \left(v + \frac{i\omega}{\kappa_2} \right)} \Delta T.$$

Oder aber:

$$(45) \quad \left(\frac{\Delta v_2}{\Delta v} \right)_T = \frac{v_2}{v},$$

$$(46) \quad \left(\frac{\Delta v_2}{\Delta T} \right)_v = \frac{\kappa v_1^2 E}{k T^2 v \left(1 + \frac{i\omega}{\kappa_2 v} \right)}.$$

Man hat also Widerspruch mit (a*) und (b*), Übereinstimmung aber mit (c*) [mit Hilfe von (34)].

In Worten könnte man das wesentliche der eben gegebenen Kritik auf folgende Weise ausdrücken:

Kneser bekommt die wichtige (und richtige) Phasenverzögerung in seiner Gl. (c*) mit Hilfe der *Annahme* (a*) (von deren Unzutreffendheit man sich rechnerisch überzeugen muß) aus der Gl. (b*), welche besagt, daß die Konzentration der angeregten Moleküle isothermen Änderungen der Totalkonzentration mit Phasenverzögerung folgt. Daß diese Aussage nicht richtig sein kann, sieht man so ein, daß die (isothermen) Volumänderungen, nur durch welche Änderungen der Totalkonzentration zustandekommen können, gleichzeitig die eben benötigten Konzentrationsänderungen der angeregten Moleküle herbeiführen.

Wir dagegen haben die Phasenverzögerung in Gl. (46) oder Gl. (23) bekommen durch die (wegen der Adiabasie des Prozesses notwendige) Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Größen κ_1 und κ_2 (Knesers $1/a$ und $1/b$). Mit anderen Worten: Die mit Konzentrationsänderungen untrennbar verbundenen Temperaturänderungen (und dadurch Änderungen der Größen κ_1 und κ_2) verderben die sonstige automatische Anpassung der Konzentration der angeregten Moleküle an die Totalkonzentration, und durch die vorausgesetzte Trägheit der weiteren Anpassung entsteht die Phasenverzögerung.

Herzfeld und Rice machen folgende sehr plausible Annahme über den Austausch von äußerer und innerer Energie:

$$(47) \quad \beta R \frac{\partial T'}{\partial t} = \frac{\alpha R}{\tau} (T - T').$$

Hier ist T' die „innere“, T die „äußere Temperatur. Diese

Größen messen den augenblicklichen Energieinhalt der „inneren“ und „äußeren“ Freiheitsgrade.

Durch Variation findet man:

$$(48) \quad \beta R \frac{\partial}{\partial t} \Delta T' = \frac{\alpha R}{\tau} (\Delta T - \Delta T').$$

Werden $\Delta T'$ und ΔT wieder als periodische Funktionen der Zeit von der Frequenz ω angenommen, so geht (48) über in:

$$(49) \quad \beta R i \omega \Delta T' = \frac{\alpha R}{\tau} \Delta T - \frac{\alpha R}{\tau} \Delta T',$$

$$(50) \quad \left(\beta R i \omega + \frac{\alpha R}{\tau} \right) \Delta T' = \frac{\alpha R}{\tau} \Delta T.$$

Nun ist aber:

$$(51) \quad \alpha R \Delta T = c_5 \Delta T,$$

$$(52) \quad \beta R \Delta T' = \frac{E}{n} \Delta n_2,$$

$$(53) \quad \left(\frac{E}{n} i \omega + \frac{E}{n} \frac{\alpha}{\beta \tau} \right) \Delta n_2 = \frac{c_5}{\tau} \Delta T.$$

Mit

$$(54) \quad \frac{\alpha}{\beta} = \frac{c_5}{c_i} = \frac{c_5}{c_v - c_5}; \quad \tau = \frac{m}{\kappa_2 \varrho} \frac{c_5}{c_v - c_5}; \quad \frac{\alpha}{\beta \tau} = \frac{\kappa_2 \varrho}{m},$$

$$\frac{c_5}{\tau} = \frac{\kappa_2 \varrho}{m} (c_v - c_5) = \frac{\kappa_2 \varrho}{m} \frac{\kappa E^2}{k T^2}$$

[wegen (31)] und (3) geht (53) über in:

$$(55) \quad \frac{E}{n} \left(i \omega + \frac{\kappa_2 n}{V} \right) \Delta n_2 = \frac{\kappa_2 n}{V} \frac{\kappa E^2}{k T^2} \Delta T$$

oder

$$(56) \quad \left(n + \frac{i \omega V}{\kappa_2} \right) \Delta n_2 = n^2 \frac{\kappa E^2}{k T^2} \Delta T,$$

was identisch ist mit unserer Gl. (23).

§ 5. Zum Schluß seien noch folgende Bemerkungen gestattet:

1. Aus Gl. (33) geht hervor, daß man keine Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit aus den hier besprochenen Gründen erwarten kann bei Messungen bei so niedrigen Temperaturen, daß die spezifische Wärme für die Schwingung vollständig entartet ist (W. H. Keesom and A. v. Itterbeek⁷⁾), wo also $c_v - c_5 = 0$ ist.

2. Aus Gl. (32) und (33) ist ersichtlich, daß $\frac{\varrho}{p} (f_\omega^2 - f_{\omega=0}^2)$ von ω und ϱ nur in der Verbindung (ω/ϱ) abhängt.

3. Aus Gl. (33) folgt:

$$(57) \quad \kappa_2^2 = \frac{p}{\varrho^3} \frac{k (c_v - c_5)}{c_v^2} \frac{m^2 \omega^2}{f_\omega^2 - f_0^2}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung könnte man aus Schalldispersionsmessungen und statischen Messungen der spezifischen Wärme α_2 als Funktion von T studieren.

4. Aus Knesers Messungen folgt für CO_2 ⁸⁾:

$$(58) \quad \beta = \frac{m}{\alpha_2 \varrho} = 10^{-6}.$$

Oder mit

$$\varrho = 1,9768 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3,$$

$$m = 7,26 \cdot 10^{-23} \text{ g.}$$

$$\alpha_2 = \frac{m}{\beta \varrho} = 3,67 \cdot 10^{-14}$$

bei Zimmertemperatur.

Aus Pielemeiers Messungen ⁹⁾ folgt allerdings ein anderer Wert für α_2 für CO_2 .

5. Die Näherungsformel (33) ist gültig, solange

$$\frac{\omega m}{\alpha_2 \varrho} = \beta \omega \ll 1,$$

also nach Knesers Messungen [Gl. (58)], solange $\omega \ll 10^6$ ist.

Literatur

- 1) H. O. Kneser, Ann. d. Phys. [5] 11. S. 777. 1931; Nature 129. S. 797. 1932; H. O. Kneser u. J. Zühlke, Ztschr. f. Phys. 77. S. 649. 1932.
- 2) G. W. Pierce, Proc. Am. Acad. 60. S. 271. 1925.
- 3) A. Einstein, Berl. Ber. 1920, S. 380.
- 4) D. G. Bourgin, Phil. Mag. 7. S. 821. 1929.
- 5) K. F. Herzfeld u. F. O. Rice, Phys. Rev. 31. S. 691. 1928.
- 6) H. O. Kneser, Ann. d. Phys. [5] 11. S. 761. 1931.
- 7) W. H. Keesom en A. v. Itterbeek, Proc. A'dam 33. S. 440. 1930.
- 8) H. O. Kneser, Ann. d. Phys. [5] 12. S. 1015. 1932 (Berichtigung).
- 9) W. H. Pielemeier, Phys. Rev. 41. S. 833. 1932.

Amsterdam, Natuurkundig Laboratorium der Gemeente-Universiteit (32. Mitteilung des Van der Waals Fonds).

(Eingegangen 17. November 1932)

Bemerkung
zur vorstehenden Arbeit von A. J. Rutgers
Von H. O. Kneser

Zu der schönen und konsequenten Behandlung des Schall-dispersionsproblems durch Hrn. Rutgers möchte ich die folgende Bemerkung machen, die vielleicht noch zur Klärung der Frage beiträgt.

Rutgers beweist: A. daß die von ihm und die von mir angewandten Reaktionsgleichungen nicht identisch sind; B. und C. daß die von mir gebrauchten Ansätze nicht mit seiner Reaktionsgleichung verträglich sind. Die beiden Reaktionsgleichungen unterscheiden sich folgendermaßen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Rutgers} \quad . \quad . \quad . \quad \frac{1}{V} \Delta n_2 \\ \text{Kneser} \quad . \quad . \quad . \quad \Delta \frac{n_2}{V} \end{array} \right\} = (Z_1 - Z_2) \Delta t,$$

wobei n_2 die Totalzahl der angeregten Moleküle bedeutet und Z_1 bzw. Z_2 die Anzahl der pro Volumen- und Zeiteinheit erfolgenden Zusammenstöße, die zur Erzeugung bzw. Vernichtung eines Quants führen. In der Tat ist nur die Rutgersche Gleichung richtig und trifft — entgegen meiner früheren Vermutung — auch für variables V zu.

Außerdem differieren die Reaktionsgleichungen in den Ansätzen für Z_1 und Z_2 :

$$\text{Rutgers} \quad . \quad . \quad . \quad Z_1 = \alpha_1 \frac{n_1^2}{V^2}, \quad Z_2 = \alpha_2 \frac{n_1 n_2}{V^2};$$

$$\text{Kneser} \quad . \quad . \quad . \quad Z_1 = \alpha_1 \frac{n n_1}{V^2}, \quad Z_2 = \alpha_2 \frac{n n_2}{V^2}$$

(n bzw. n_1 = Totalzahl aller bzw. der nicht angeregten Moleküle). Hier scheint mir meine Formulierung die bessere, da sie auch die Reaktion:

$M + M^* \rightleftharpoons M^* + M^*$ (M normales, M^* angeregtes Molekül) berücksichtigt. Rechnet man nun mit der beiderseits richtiggestellten Reaktionsgleichung:

$$\frac{1}{V} \frac{dn_2}{dt} = \alpha_1 \frac{n n_1}{V^2} - \alpha_2 \frac{n n_2}{V^2}$$

auf dem von Rutgers beschrittenen Wege, so ergibt sich auch ohne die von ihm eingeführten Vernachlässigungen [(26), (29) und (33)] streng die folgende Dispersionsformel:

$$f^2 = \frac{p}{q} \left(1 + \frac{R}{C_0 + \frac{C_2 - C_0}{1 + j \omega \beta}} \right); \quad \beta = \frac{m}{q(x_1 + x_2)}.$$

Diese ist identisch mit Rutgers Formel (33) und meiner früher¹⁾ vorgeschlagenen und zur Auswertung der Schallgeschwindigkeits- und -absorptionsmessungen herangezogenen Dispersionsformel. Sie ist also auch bei temperaturabhängigem β als korrekt anzusprechen, solange die folgenden Bedingungen erfüllt sind: 1. die relative Amplitude der Schallwelle muß $\ll 1$ sein, 2. der Einfluß der Dämpfung infolge von innerer Reibung und Wärmeleitung und 3. die Anzahl der Moleküle, die sich in höheren Zuständen befinden, müssen zu vernachlässigen sein.

1) H. O. Kneser, Ann. d. Phys. [5] 11. S. 770. 1931.

Berkeley (Cal.), Fakultät Club, USA.

(Eingegangen 21. Januar 1933)

Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung von C_p an Gasen

V. Neue Messungen; C_p von Kohlensäure

Von Max Trautz und Herbert Blum

Inhalt: A. Grundlage und Ziel; B. Methodische Untersuchungen: I. Das Meßverfahren. — II. Der Temperatureinfluß. — III. Die Stromstärkeabhängigkeit. — IV. Messungen mit dünnen Heizfolien: C. Die spezifische Wärme von Kohlensäure. — I. Der Bezugswert C_p von Luft. — II. Die Molwärme von Kohlensäure: 1. Die gemessene Kohlensäure; 2. Berechnung der Messungen: a) aus gemessenen Werten der Luftvolumina, b) aus extrapolierten Werten der Luftvolumina; 3. Ergebnisse, Genauigkeit, Vergleich mit anderen Messungen. — Zusammenfassung. — Literatur.

A. Grundlage und Ziel

Vorliegende Arbeit führt die Messungen der spezifischen Wärme C_p von Gasen mit der elektrischen Differentialmethode weiter. Kenntnis der bisherigen Veröffentlichungen (16–22) muß im folgenden vorausgesetzt werden.

In der letzten Arbeit war es Trautz und Kaufmann (20) gelungen, die gemessenen C_p -Werte unter Angabe der noch verbleibenden Ungenauigkeit zu korrigieren, so daß zum erstenmal Absolutwerte gegeben werden konnten. Gleichzeitig ist damals der Anwendungsbereich der Methode durch Änderung der Heizkörper auf vorher nicht meßbar gewesene Gase (Ar , CH_4) erweitert worden. Dabei war allerdings eine kleine Verringerung der Reproduzierbarkeit in Kauf zu nehmen. Sie blieb aber mit $\pm 0,5$ v. T. noch weit unterhalb der größten heutigen Ungenauigkeit der einzelnen Korrekturen ($\pm 1,5$ – 2 v. T. bei Ar und CH_4). Außerdem hingen die gemessenen Werte in manchen Fällen noch von der Flascentemperatur und von der Primärstromstärke ab, und zwar in deren üblichem Variationsbereich (15–25°, 3–5 Amp.) um einige von Tausend.

Um die Sicherheit der Methode möglichst bis zu der maximal erreichbaren Genauigkeit von 0,4 v. T. (21) zu steigern, wurde zunächst versucht, 1. den Temperatur- und Stromstärkefehler auszuschneiden, und 2. darüber hinaus die Wärmeverlustkorrekturen durch Verwendung dünnerer Heizfolien (0,1 bis 0,5 μ) zu verkleinern.

B. Methodische Untersuchungen

I. Das Meßverfahren

Folgende Form des Differentialmanometer-Ausschlags (D.A.) wurde zur Ableitung der C_v -Werte benutzt: Die Meßflasche schlägt zuerst; der Ausschlag geht dann durch ein Maximum, das bei Luft größer als bei CO_2 ist, auf Null zurück, um sofort wieder umzukehren (Nullkehre). Der Zeitpunkt dieser Nullkehre hängt von der Primärstromstärke ab. Im Sinn unserer Meßmethode zeigt sie dann gleichen Druckzuwuchs in beiden Flaschen an, wenn sie in das Zeitgebiet fällt, in dem sich die beiden Einzelausschläge — möglichst symmetrisch — überdecken [(21), (22)]. Tab. 1 gibt kurz die wichtigsten Daten der Einzel- und Differentialausschläge und zeigt, daß die zu fordernden Bedingungen bei den endgültigen Messungen erfüllt waren.

Tabelle 1
Einzelausschläge (E. A.)

	Normierversuch				Meßversuch		
	Ölf.		Meßfl.				
	4	5	4	5	4	5	Amp. Prim. Stromst.
Maximums- beg. bei Sek.	4	3,5	4,6	3,8	4,2	3,3	
Ende bei Sek.	8,4	7	6,5	5,5	9,6	8,3	
Halte- dauer (Sek.)	2	1,5	1,5	1	3,5	3	

Nullkehre im D. A. liegt bei Sek.

	Normierversuch			Meßversuch			
	3	4	5	3	4	5	
Heizkörper in Serie (S)	6,5—7	5,6	5,0	(6,8)	5,6	5,0	Amp. Prim. Stromst.
Parallel (P)	—	5,7	5,1	—	5,7	5,2	

Sämtliche Ausschläge wurden mit der Rennuhr festgelegt und mehrmals reproduziert; die Reproduzierbarkeit beträgt $\pm 0,15$ Sek.

Da oftmaliges Ändern des Ölflaschenvolumens die Messungen sehr stört (Strömungen, Störung der Temperaturschichtung), wurde das Meßverfahren abgeändert: Man wählt zunächst eine Ölstellung, bei der die Ausschläge 1—2 Sekt. rechts vom Nullpunkt liegen, gibt dann so viel Öl zu, daß sie

auf die linke Seite rücken, und interpoliert linear. Die Interpolation ist gestattet, da in der Nähe des Nullpunktes der Ausschlag proportional der zugefügten Ölmenge ist, was durch besondere Versuche sichergestellt wurde. So sind die Messungen von Nr. 49 an durchgeführt.

Die jeweilige Bezugstemperatur der Messungen ist auf $\pm 0,2^\circ$ definiert. Im übrigen wurden alle früher schon erprobten Vorsichtsmaßregeln angewandt [(12), (15), (22)].

II. Der Temperatureinfluß

Bei den ersten Messungen mit der bisherigen Anordnung trat ein Temperaturkoeffizient des Normiervolumens von etwa $0,4\text{ ‰/Grad}$ auf. Er verschwand, nachdem die letzten Unsymmetrien zwischen Öl- und Meßflasche beseitigt waren. Es wurde zu dem Zweck auch in der Meßflasche der Heizkörper in die Mitte der zu beheizenden Gasmasse gesetzt; ein neu eingesetztes Druckübertragungsrohr endet 25 cm unter den Heizfolien, so daß Wölkchenweg und Länge der Druckübertragung nun in beiden Flaschen gleich sind. Es schwankten darnach die Normiervolumina zwischen 15 und 22°C um $\pm 0,5$ v. T. um einen Mittelwert.

III. Die Stromstärkeabhängigkeit

Normier- und Meßvolumina der Ölflasche sind stets von der Primärstromstärke abhängig infolge Änderung im Verhältnis 1. der überhaupt freiwerdenden, 2. der bis zum Meßmoment verlorengehenden Energiebeträge. Werden sämtliche früher eingehend begründeten Korrekturen angebracht (21), so sollten die korrigierten C_p -Werte von der Stromstärke unabhängig sein. Andererseits kann man auch die Stromstärkeabhängigkeit der Normier- und Meßvolumina, die zwischen 3 und 5 Amp. Primärstromstärke gemessen wurde, auf Stromstärke Null extrapolieren, und die dann noch anzubringenden Korrekturen einsetzen. Die nach beiden Verfahren gewonnenen Werte müssen identisch sein. Die Ergebnisse dieser systematischen Messungen werden weiter unten (S. 372 ff.) mitgeteilt; es zeigt sich, daß die Korrekturen den Stromstärkeeinfluß beseitigen, wodurch eine weitere starke Stütze für ihre Vollständigkeit und Richtigkeit experimentell gewonnen ist.

IV. Messungen mit dünnen Heizfolien

Die wesentlichen Wärmeverluste bei unserer Methode, nämlich Wärmeaustausch mit der Flaschenwand (Wandverlust), Ableitung durch die Stromzuführungen (Fußverlust) und Ab-

strahlung der Heizbänder (Strahlungsverlust), lassen sich prinzipiell beseitigen dadurch, daß man die Wärme rascher ins Gas bringt und so a) den Meßmoment auf einen früheren Zeitpunkt legt, und b) die Möglichkeit für Ableitung und Abstrahlung der Heizfolien klein macht. Zu dem Zweck wurde versucht, neue Heizkörper zu konstruieren, bei denen 1. das Verhältnis Oberfläche zu Volumen größer, 2. die Grenzfläche zum Fuß kleiner war als bei den alten; die Wärmekapazität dagegen sollte ungefähr gleich bleiben.

Es gelang zusammen mit Hrn. cand. phys. J. Husseini, dem wir für seine Mitarbeit zu danken haben, solche Heizkörper aus gehämmerten, $0,25\ \mu$ starker Silberfolie ($95 \times 95\text{ mm}$; Bremer Goldschlägerei W. Herbst G. m. b. H.) herzustellen. 13 Streifen von 5 mm Breite liegen im Abstand von 2 mm parallel nebeneinander und sind mäanderartig an den Enden abwechselnd durch 7 mm breite Stege verbunden. Ein Glasgestell spannt sie dachförmig; die freien Enden sind auf Silberplättchen gelötet. Widerstand $\approx 15\ \Omega$.

Auf diese Weise wurde das Oberfläche/Volumen-Verhältnis sechzehnfacht, der Querschnitt gegen den Ag-Fuß auf den 25. Teil herabgesetzt, während die Wärmekapazität nur auf den 3. Teil sank. Fuß und Strahlungsverlust waren so mit Sicherheit ausgeschieden. Gleichzeitig war jedoch die Reproduzierbarkeit der Manometerausschläge stark gesunken, da die Heizkörper nur noch ein Viertel der früheren Heizenergie aufnahmen und deshalb das Manometer nur träge reagierte.

Hr. cand. phys. A. Reichle hat seither versucht, mittels breiterer Streifen aus demselben Material die Heizenergie zu steigern. In der Tat konnte so die alte Reproduzierbarkeit von 0,5 v. T. wieder erreicht werden; die Heizkörper wurden jedoch durch die starke mechanische Beanspruchung bei den Stromstößen sehr rasch zerstört.

Diese Ursachen lassen sich leider nicht beseitigen, und so mußte dieser Weg, die Wärmeverlustkorrekturen experimentell auszuschneiden, unerwartetermaßen verlassen werden. Trotzdem schien es uns notwendig, über unsere Erfahrungen mit solchen extrem dünnen Widerständen im vorstehenden kurz zu berichten.

C. Die spezifische Wärme von Luft und Kohlensäure

I. Der Bezugswert für unsere Messungen; C_p der Luft

Für die spezifische Wärme der Luft benutzten wir früher den Wert von Scheel und Heuse [(13), (14)]. Seither sind einige neue sehr genaue Bestimmungen dieser Zahl veröffentlicht worden (Tab. 2).

Ihr Gesamtmittel ist 4,958. Erfahrungsgemäß liefert jedoch die Durchströmungsmethode (Nr. 1) leicht zu hohe, die k -Bestimmung (Nr. 3) zu niedere Werte. Läßt man aus dem Grunde Nr. 1 und 3 weg, so ist das Mittel 4,956. Eucken gibt als wahrscheinlichsten Wert für 20°C 4,955 an (5). Wir

Tabelle 2

Beobachter	Jahr	Temp. in °C	C_v -Luft
1. Scheel u. Heuse [(13), (14)]	1913	17	4,975
2. Hebb (8)	1919	0 (20)	4,955 4,958
3. Brinkworth (3)	1925	17	4,948
4. Cornish u. Eastman (4) . .	1928	24	4,956
5. Eucken u. v. Lücke (6) . . .	1929	22	4,958
6. Trautz u. Kaufmann (20) .	1930	20	4,954

wählen als neuen Bezugswert 4,957 und veranschlagen seine heute noch vorhandene Ungenauigkeit auf ± 1 v. T. Der Wert ist damit eben noch in Übereinstimmung mit der aus bandenspektroskopischen Angaben ermittelten Zahl, die soeben Hr. cand. phys. H. Ader hier auf Grund der neuesten Daten und mit Berücksichtigung der anharmonischen Molekülschwingung zu 4,962 bei 20° C berechnet hat (noch nicht veröffentlicht). Da dieser Wert sich von dem klassischen nur um Bruchteile von Promillen unterscheidet, haftet ihm im wesentlichen nur der Fehler der Gaskonstanten R an, den man nach den Angaben von Henning¹⁾ auf $\pm 0,5$ v. T. schätzen wird.

II. Die Molwärme von Kohlensäure (CO_2)

Die folgenden Messungen sind alle mit den früher benutzten Heizkörpern [Pt-Ag-Legierung (33% Pt), einige μ dick] vorgenommen.

1. Die verwendete Kohlensäure

Das gemessene Gas stammte von der Eyacher Kohlensäure-Industrie A.-G. Stuttgart. Es wurde mit H_2SO_4 getrocknet und nach dem Restgasverfahren analysiert [(10), (12)]. Das Bombengas enthielt 0,3–0,9 Volum-Prozent Restgas, das Meßgas 1,5–5%, je nach dem Grad des Auspumpens und Spülens. Das Meßgas wurde zur Analyse unmittelbar nach der Messung in ein kleines Glasgefäß (250 cm³) abgefüllt und von dort in die Meßpipette übergeführt. Je 2–3 Analysen stimmen im CO_2 -Gehalt auf mindestens $\pm 0,025\%$ überein. Das Restgas wurde als Luft in Rechnung gesetzt; Abweichungen hiervon, insbesondere Edelgasgehalt (12) verkleinern den C_v -Wert um $\sim 0,3$ v. T.

2. Berechnung der Messungen

a) Aus gemessenen Werten der Luftvolumina

α) Zusammenstellung der gemessenen Werte (vgl. Tab. 3).

Da die Ölstellungen im Normierversuch keine systematische Abhängigkeit von Temperatur, Luftdruck und Wider-

1) F. Henning, *Ztschr. f. Phys.* 6. S. 69. 1921.

Tabelle 3

Beobachtete Ölstellungen

Nr.	Datum	Gas	W_1/W_2	Temp.	Druck	cm ³ Öl			
						4 Amp.		5 Amp.	
						S	P	S	P
31	5. 7.	L	—	22,2	748,9	40 727	40 587	—	—
33	11. 7.	L	485,8	20,7	747,1	40 750	40 600	41 027	(40 927)
34	15. 7.	CO ₂	485,8	18,1	747,1	11 834	11 784	11 934	(11 834)
35	17. 7.	L	485,9	18,0	742,0	40 750	—	41 100	—
36	18. 7.	L	485,9	18,5	737,1	40 697	40 597	40 997	—
37	22. 7.	CO ₂	486,0	18,0	749,0	11 854	11 804	11 904	—
48	30. 9.	L	487,0	15,7	752,8	(40 650)	—	(41 100)	—
49	2. 10.	CO ₂	487,1	15,3	759,9	12 017	11 817	12 257	12 067
50	4. 10.	L	487,1	15,8	757,0	40 697	—	41 127	—
55	21. 10.	CO ₂	485,9	19,0	747,4	11 330	11 130	11 550	(11 330)
56	24. 10.	L	—	18,9	739,7	40 750	—	41 130	—
60	1. 11.	L	516,8	—	—	62 500	—	—	—
62	5. 11.	L	516,7	16,8	—	62 526	(62 400)	62 706	(62 400)
63	7. 11.	CO ₂	516,7	16,4	747,8	41 200	41 100	41 440	41 100
64	11. 11.	CO ₂	486,7	18,7	758,8	12 500	12 200	(12 750)	12 400
Mittel der Luft(L)-Messungen . . .						40 720	40 590	41 060	40 850
Abweichung						± 30	± 10	± 70	± 80
Abweichung in ‰ d. Luftvolumens						± 0,4	± 0,1	± 0,8	± 0,9

(Das Volumen der Ölfasche beträgt 126,659 Liter bei 18°; geklammerte Volumina sind interpoliert)

standsverhältnis zeigen, fassen wir alle Normierversuche mit $W_1/W_2 = 486$ zusammen und berechnen mit diesen Mittelwerten die CO₂-Messungen Nr. 34, 37, 49, 55, 64.

Die Reproduzierbarkeit von:

± 0,4 v. T. bei 4 Amp. entspricht ± 0,15 Skt. am Manometer,
± 0,8 „ „ 5 „ „ „ „ „ „ „ „

Wie später gezeigt, werden diese Meßfehler durch die Unsicherheit der Korrekturen um das 3—4fache übertroffen, so daß sie für den Gesamtfehler des Resultats nur noch wenig bedeuten.

Die Berechnung der C_v -Meßgas_{roh} erfolgt nach der in den früheren Arbeiten angegebenen Formel [(16), (21)], in der auf Unidealität mit der Berthelotschen Zustandsgleichung korrigiert wird. Korrigieren nach van Laar ändert am C_v -Wert 0,2 v. T.

Die so erhaltenen C_v -Meßgas_{roh} werden mit Hilfe der Analysen auf C_v -CO₂_{roh} umgerechnet. Tab. 4 enthält alle Werte mit Angabe der Prozentigkeit des Meßgases.

Tabelle 4

Nr.	Temp.	4 Amp.		5 Amp.		% CO ₂
		S	P	S	P	
49	15,3	6,651 ₂	6,652 ₀	6,663 ₆	6,658 ₂	98,29
		6,680 ₅	6,682 ₈	6,693 ₁	6,687 ₆	
34	18,0	6,658 ₁	6,652 ₀	6,679 ₇	6,669 ₃	97,44
		6,703 ₃	6,696 ₇	6,725 ₁	6,714 ₄	
37	18,0	6,657 ₆	6,651 ₃	6,682 ₀	—	97,58
		6,699 ₅	6,693 ₅	6,724 ₃	—	
64	18,7	6,620 ₁	6,628 ₃	6,633 ₂	6,637 ₃	95,03
		6,707 ₆	6,716 ₃	6,721 ₀	6,714 ₀	
55	19,0	6,686 ₀	6,689 ₅	6,702 ₁	6,697 ₀	98,46
		6,713 ₀	6,716 ₅	6,729 ₅	6,724 ₃	
63	16,4	6,641 ₃	6,636 ₂	6,641 ₄	6,636 ₂	96,91
		6,695 ₄	6,689 ₅	6,694 ₃	6,689 ₅	

In der ersten Zeile stehen jeweils die C_v -Meßgas_{roh}.

„ „ zweiten „ „ „ „ C_v -CO₂roh.

β) Die Korrekturen. — Ihre Definition und Bezeichnung findet sich in (21); vgl. auch S. 364.

Die zur ihrer Bestimmung notwendigen physikalischen Konstanten der Gase sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Tabelle 5

	Luft	CO ₂
λ 20° C	0,0000600	0,0000365
C_v 19° C	0,171 cal/g gr	0,155 cal/g gr
d 19° C	1,215	1,84
π_0 (at)	37,2	72
ϑ_0 (abs.)	132°	304°
R	1,986 \pm 0,001 cal/Mol grad	
Wärmeäquivalent	0,2387 cal/Joule	

1'. Der Wandverlust (Δw)

Er wird folgendermaßen berechnet: Man entnimmt den von den Herren Gürsching (18) und Kaufmann (20) aufgestellten Kurven für den Wärmeverlust der C_v -Flasche die relativen Verluste für das Argument $a\tau/R^2$. Hier ist a die Temperaturleitfähigkeit des Gases, R^2 das Quadrat des wirksamen Radius, das man ebenfalls den Wärmeverlustkurven entnimmt (20), τ die reduzierte Abkühlungszeit in Sekunden (20).

In Tab. 6 sind die zur Berechnung dieser Korrektur verwendeten Daten zusammengestellt.

Tabelle 6

4 Amp.	Normier		Mess	
	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>
Zeit	5,6	5,7	5,6	5,7
Red. Zeit τ	5,5	5,6	5,4	5,5
$a \tau / R^2$	0,0072	0,0074	0,032	0,0033
Rel. W. V.	0,184		0,119	
Δw	0,0477		0,0265	
$\%_0$	—		2,12	
5 Amp.				
Zeit	5,0	5,1	5,1	5,2
Red. Zeit τ	4,4	4,4	4,4	4,5
$a \tau / R^2$	0,0058	0,0058	0,0026	0,0027
Rel. W. V.	0,166		0,113	
Δw	0,0426		0,0251	
$\%_0$	—		1,75	

Die Messung Nr. 63 ist gesondert zu korrigieren; Δw wird dort für 4 Amp. 2,10 %
5 Amp. 1,75 %
also identisch.

Die so erhaltenen Verlustwerte [Mittel der relativen Wärmeverluste (Rel. W. V.)] sind in die bei M. und O. Trautz (21, S. 57) abgeleitete Gleichung einzusetzen. Die resultierende Korrektur beträgt 17–21 v. T. und ist infolge der Ungenauigkeit der Wärmeverlustbestimmung um $\pm 1,5$ v. T. unsicher.

2'. Der Rohrverlust (Δr)

Er wird nach einer in (21) abgeleiteten Formel berechnet und ist für alle Messungen $-0,5$ v. T.

3'. Der Fußverlust (ΔF)

Grundlage der Berechnung bilden die Abkühlungskurven der Heizfolien. Sie wurden von den Herren Zürn und Kaufmann (22) auf Registrierfilm aufgenommen. Etwa 15 solcher Photogramme wurden jetzt, um den Einfluß der oft erheblichen Abweichungen zu erfassen, getrennt ausgemessen und berechnet. Wie die folgende Tab. 7 zeigt, ist die Korrektur nur auf ± 2 v. T. angebbbar. Hier sind außerdem noch Verlustkorrekturen berechnet unter der Annahme, daß die Verluste in verschiedenen Gasen proportional dem Wärmeeinströmungsvermögen $b = \sqrt{\lambda \cdot c_p \cdot d}$ der Gase seien (21).

γ) Die korrigierten C_v -Werte. Die Korrekturen betragen daher insgesamt (v. T.)

	4 Amp.	5 Amp.	Unsicherheit
Δw	+21,2	+17,5	$\pm 1,5$
Δr	- 0,5	- 0,5	-
ΔF	- 4,0	- 4,0	± 2
$\Delta_{\text{Str.}}$	- 3,5	- 3,5	± 2

und sind anzubringen an den Mittelwerten zwischen P- und S-Schaltung. Dann werden die C_v -CO₂korr.:

Tabelle 8

Nr.	Temp.	4 Amp.		5 Amp.	
		$C_{v \text{ roh}}$	$C_{v \text{ kor.}}$	$C_{v \text{ roh}}$	$C_{v \text{ kor.}}$
49	15,3	6,682	6,770	6,696	6,760
34	18,0	6,700	6,788	6,720	6,784
37	18,0	6,697	6,785	6,722	6,786
64	18,7	6,712	6,801	6,718	6,782
55	19,0	6,715	6,804	6,727	6,791
63	16,4	6,692	6,780	6,692	6,756

Mittel der $C_{v \text{ kor.}}$:

49	6,76 ₅	64	6,79 ₁
34	6,78 ₅	55	6,79 ₅
37	6,78 ₆	63	6,76 ₅

b) Berechnung der Messungen aus extrapolierten Werten der Volumina

α) Die extrapolierten Ölvolumina (Tab. 9).

Tabelle 9

	S	P
Norm. Vers.	40 460	40 410 ccm Öl
Meßvers.		
34	11 684	11 634
37	11 704	11 684
49	11 867	11 667
55	11 180	10 980
64	12 350	12 050

β) Die Korrekturen. Nach unseren bisherigen Korrekturrechnungen steigt der Wandverlust wenig zwischen 5 und 4 Amp., es fällt dagegen vielleicht der Strahlungsverlust. Daher sind folgende Korrekturen anzubringen:

1' *Wandverlust, Rohrverlust*

Man errechnet für $W_1/W_2 = 486$:

5 Amp.	$17,5 \pm 1,5$ v. T.
4 "	$21,2 \pm 1,5$ "
3 "	$20,8 \pm 1,5$ "

d. h. zwischen 3 und 4 Amp. hat der Wandverlust anscheinend schon Konstanz erreicht. $+21,5$ v. T. bei 0 Amp. werden daher auf jeden Fall ein Höchstwert der Korrektur sein.

Der Rohrverlust bleibt $-0,5$ v. T.

2' *Der Fußverlust*

wurde oben (S. 370) für 4 und 5 Amp. zu 4 ± 2 v. T. berechnet, erscheint also von der Stromstärke unabhängig und wird mit -4 v. T. auch bei Stromstärke 0 eingesetzt.

3' *Der Strahlungsverlust*

könnte von der Stromstärke abhängen und daher bei 0 Amp. Werte zwischen 0 und $-3,5$ v. T. haben. Wir berechnen mit diesen beiden Extremwerten der Korrektur die C_v kor. und erhalten

Tabelle 10

Nr.	C_v -Meßgas roh	C_v -CO ₂ roh	C_v -CO ₂ kor. mit Str.-Korr.	C_v -CO ₂ kor. ohne Str.-Korr.	Mittel
	(Mittel S und P)				
34	6,647 ₃	6,692	6,782	6,805	6,79 ₃
37	6,645 ₉	6,688	6,778	6,801	6,78 ₉
40	6,642 ₉	6,672	6,762	6,785	6,77 ₉
55	6,680 ₁	6,707	6,797	6,821	6,80 ₉
64	6,616 ₇	6,703	6,793	6,817	6,80 ₅

Man sieht, daß durch die bisherige Korrektionsberechnung die beobachtete Stromstärkeabhängigkeit innerhalb der beanspruchten Genauigkeit richtig erfaßt ist, daß also in Zukunft schon die Messung bei einer einzigen Stromstärke nach Anbringen der Korrekturen richtige Werte liefert; die nach der üblichen Rechnung gewonnenen Werte fallen nämlich zwischen die aus extrapolierten Volumina mit und ohne Strahlungskorrektur erhaltenen.

3. *Ergebnisse, Genauigkeit, Vergleich mit anderen*a) *Die eigenen Zahlen*

In Tab. 11 stellen wir die zwei für jede Messung abgeleiteten Werte zusammen, dazu das Mittel.

Tabelle 11

Nr.	Temperatur	C_p -CO ₂ gew. ber.	C_p -CO ₂ extrapoliert mit und ohne Str.-Korr. (Mittel)	Mittel
49	15,3	6,76 ₆	6,77 ₃	6,77
63	16,4	6,76 ₃	—	6,77
34	18,0	7,78 ₆	6,79 ₃	6,79
37	18,0	6,78 ₆	6,78 ₆	6,79
64	18,7	6,79 ₁	6,80 ₆	6,80
55	19,0	6,79 ₃	6,80 ₆	6,80

Da die Unsicherheit der Korrekturen die Meßfehler (Tab. 10) übertrifft, bestimmt sie die Unsicherheit der erhaltenen C_p -Zahlen. Sie ist maximal ± 2 v. T. beim Fuß- und Strahlungsverlust. Der Mittelwert der drei obigen Zahlen kann also mit einer Fehlergrenze von etwa ± 3 v. T. als endgültiger C_p -Wert angegeben werden.

C_p -CO₂ : $6,79 \pm 0,02$ cal/Mol. Grad bei 18°C und 1 at.

b) Vergleich mit anderen Werten

Früher bei Vorarbeiten mit unserer Methode erhaltene C_p -roh-Werte von Kohlensäure waren 2,5—3 v. H. höher als die jetzigen [(12), (17), (19)], weil die dort verwendete Manometerausschlagsform dem Prinzip der Methode noch nicht entsprach. Jene Zahlen wurden aber schon damals, wie immer wieder, zuletzt von Trautz und Zürn betont (22), in der Tat nur als vorläufige angegeben. Erst die seit der Arbeit von Trautz und Kaufmann publizierten Werte haben Anspruch darauf erhoben, innerhalb der angegebenen Genauigkeit und bezogen auf den benützten Luftwert richtig zu sein.

Eucken glaubt in einer Kritik unserer Methode (5) die Ursache dafür, daß C_p roh bei CO₂ früher zu hoch, bei H₂ zu tief gefunden wurde, in der Abweichung der Wärmeleitvermögen dieser Gase von dem der Luft zu finden (es ist ja $\lambda_{\text{CO}_2} < \lambda_{\text{Luft}} < \lambda_{\text{H}_2}$). Dies ist ein Irrtum; der Einfluß des Wärmeleitvermögens macht sich vielmehr gerade im umgekehrten Sinn geltend, wie unsere Δw -Korrektion zeigt.

Bisher gemessene k -, C_p - und C_v -Werte von CO₂ sind zusammengestellt bei Schweikert¹⁾ und bei Eucken (5). Scheidet man alle auf akustischem Weg gewonnenen k aus, da sie durch Dispersion der Schallgeschwindigkeit (11) entstellt sein können, und berücksichtigt man nur Zahlen, deren Zu-

1) G. Schweikert, Ann. d. Phys. (4) 48. S. 593. 1915.

verlässigkeit an Hand der Angaben über Gasherstellung, Reinigung, Korrekturen usw. prüfbar ist, so hinterbleiben folgende Werte:

Tabelle 12

	Methode	Temp. in °C	C_v (1 at)
Swann, Phil. Trans. (A) 210 . S. 199. 1911	Durchströmung	20	6,86
Moody, Phys. Rev. 34 . S. 275 1912	Adiab. Exp.	20	6,80
Heuse, Ann. d. Phys. [4] 59 . S. 86. 1919	Durchströmung	20	6,86
Partington, Proc. Roy. Soc. (A) 100 . S. 27. 1922	Adiab. Exp.	17	6,744
Giacomini, Phil. Mag. [6] 50 . S. 146. 1925	C_v	18	6,78
Eucken u. von Lüde, Ztschr. f. Phys. Chem. (B) 5 . S. 413. 1929	Adiab. Exp.	21,4	6,79
Trautz u. Blum 1932	C_v (Trautz)	18	6,79

Wie auch sonst öfters sind die Werte nach der Strömungsmethode höher. Die anderen fallen mit Ausnahme des von Partington gemessenen innerhalb der beanspruchten Genauigkeit zusammen.

Wir glauben mit unserer Arbeit, die das jahrelange Bemühen um die restlose Kritik und Durcharbeitung unserer Methode abschließt und zur Angabe von endgültigen C_v -Werten mit einer Genauigkeit von ± 3 v. T. bei CO_2 führt, eine weitere starke Stütze für den tieferen C_v - CO_2 -Wert von 6,80 bei 20° geliefert zu haben, wodurch der Schwankungsbereich der bisherigen Zahlen erheblich eingeengt ist. — Wir bedauern zugleich, daß unsere anfängliche Erwartung, mit dünneren Heizfolien der Reproduzierbarkeit von 0,5 v. T. eine ebensolche Genauigkeit zur Seite stellen zu können, infolge mechanischer Mängel auch des besten Materials enttäuscht wurde.

Für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit haben wir besonders zu danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg, der I. G. Farbenindustrie A. G., Werke Ludwigshafen a. Rh., Oppau und Leverkusen, der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Höllriegelskreuth, der Platinschmelze Heraeus in Hanau und der Firma Grünzweig und Hartmann in Ludwigshafen a. Rh.

Zusammenfassung

1. Abänderung des Meßverfahrens.

2. Die Abhängigkeit der gemessenen C_p -Werte von der Temperatur und der (primären) Heizstromstärke wird untersucht. Der abnormale Temperatureinfluß wird apparativ ausgeschlossen. Die verbleibende Stromstärkeabhängigkeit beruht auf den Leitungsverlusten Gas/Wand; sie wird durch die Korrekturen aufgehoben.

3. Die bei verschiedenen Stromstärken gemessenen Luftvolumina werden auf Stromstärke 0 extrapoliert, um die Sicherheit der Korrekturenrechnung kontrollieren zu können.

4. Es wird über Versuche und Erfahrungen mit sehr dünnen elektrischen Widerstandsfolien berichtet.

5. Unser bisheriger Luftbezugswert für C_p -Zahlen wird verlassen. Als neuen Bezugswert wählen wir:

C_p -Luft: $4,957 \pm 0,005$ cal/Mol. Grad bei 20°C und 1 at.

6. C_p -Werte von Kohlensäure werden berechnet:

a) aus beobachteten Luftvolumina mit allen Korrekturen,

b) aus den auf Stromstärke 0 extrapolierten Luftvolumina,

1. ohne Strahlungskorrektur,

2. mit

Diese drei Werte liegen in einem Intervall von 3,5 v. T.

7. Die endgültigen Werte für C_p von Kohlensäure sind (bei 1 at)

$15,3^\circ\text{C}$	$6,77 \pm 0,02$ cal/Mol. Grad,
$18,0^\circ\text{C}$	$6,79 \pm 0,02$ " " "
$19,0^\circ\text{C}$	$6,80 \pm 0,02$ " " "

Literatur

- 1) S. Arrhenius, Ann. d. Phys. (4) 4. S. 690. 1901.
- 2) B. Berneis, Inaug. Diss. Heidelberg 1914.
- 3) J. H. Brinkworth, Proc. Roy. Soc. (A) 107. S. 510. 1925.
- 4) R. E. Cornish u. E. D. Eastman, Journ. Am. Chem. Soc. 50. S. 627. 1928.
- 5) A. Eucken, Handb. d. Exp. Phys. (Wien-Harms) VIII, 1929.
- 6) A. Eucken u. K. von Lüde, Ztschr. Phys. Chem. (B), 5. S. 413. 1929.

- 7) F. A. Giacomini, *Phil. Mag.* [6] **50**. S. 146. 1925.
- 8) T. C. Hebb, *Phys. Rev.* **20**. S. 89. 1905; **14**. S. 74. 1919.
- 9) W. Heuse, *Ann. d. Phys.* [4] **59**. S. 86. 1919.
- 10) K. Kipphan, *Inaug. Diss. Heidelberg* 1929.
- 11) H. O. Kneser, *Ann. d. Phys.* [5] **11**. S. 777. 1931 u. a. a. O.
- 12) E. Leonhardt, *Inaug. Diss. Heidelberg* 1926.
- 13) K. Scheel u. W. Heuse, *Ann. d. Phys.* [4] **37**. S. 79. 1912.
- 14) K. Scheel u. W. Heuse, *Ann. d. Phys.* [4] **40**. S. 473. 1913.
- 15) H. Scheuermann, *Inaug. Diss. Heidelberg* 1927.
- 16) M. Trautz, *Ann. d. Phys.* (4) **83**. S. 457. 1927.
- 17) M. Trautz u. O. Großkinsky, *Ann. d. Phys.* [4] **67**. S. 462. 1922.
- 18) M. Trautz u. M. Gürsching, *Ann. d. Phys.* [5] **4**. S. 985. 1930.
- 19) M. Trautz u. K. Hebbel, *Ann. d. Phys.* [4] **74**. S. 285. 1924.
- 20) M. Trautz u. F. Kaufmann, *Ann. d. Phys.* [5] S. 581. 1930.
- 21) M. Trautz u. O. Trautz, *Ann. d. Phys.* [4] **86**. S. 1. 1928.
- 22) M. Trautz u. A. Zürn, *Heraeus-Festschrift* 1930. S. 115.

Heidelberg, Physikal.-Chem. Institut der Universität.

(Eingegangen 3. Dezember 1932)

A
5. F

vorgü
trone
getren
direkt
teren
gehen
Folge
Vorste
Plasm
und E

förm
heller
zu.
Versu
vor,
leuch
neben
im V
Eigen
will,
durch

Anza
bekan
tative
strahl
trag
trone

gedau
ich d
schei
suchs

An